



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «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

« 15 » 02 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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 темы исследований

Карбиды переходных металлов IV–V групп, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокими прочностными характеристиками, отвечают требованиям современных технологий и могут использоваться в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей технике, двигателестроении и других высокотемпературных приложениях. Известны различные способы получения высокотемпературных керамических и композиционных материалов на основе карбидов титана и тантала. К ним относятся: карботермическое восстановление, горячее прессование, искровое плазменное спекание, силовое СВС-компактирование, центробежное СВС-литье, плазмохимический синтез, золь-гель синтез.

Актуальной задачей является создание новых эффективных способов получения высокотемпературных карбидов, к которым относится электротепловой взрыв (ЭТВ) под давлением, основанный на совмещении стадий зажигания, химической реакции и консолидации продукта синтеза. Первые работы по ЭТВ были посвящены исследованиям СВС-процессов и задачам управления скоростью, температурой, полнотой превращения. Экспериментально были изучены макрокинетические закономерности

высокотемпературного взаимодействия и особенности механизмов экзотермических реакций в ряде систем (Ti-C, Ti-B, Si-C, Ta-C, Al-Ni, Ti-Fe₂O₃, Ti-Al, Ti-Al-C, Ti-Si-C), а также синтезированы тугоплавкие соединения карбидов, боридов и др. Однако задача получения плотных тугоплавких материалов методом ЭТВ до настоящего момента не рассматривалась. Достоинством метода ЭТВ под давлением является управление тепловым режимом для полноты превращения реагентов и степенью консолидации продукта. Эффективность метода обусловлена исключением промежуточных стадий, связанных с печным синтезом тугоплавких соединений и длительным размолотом для получения высокодисперсных порошков необходимых для спекания изделий, что приводит к высокой чистоте целевого продукта, высокой производительности и низким энергетическим затратам.

Поэтому целью диссертационной работы Щербакова А.В. являлись теоретическое и экспериментальное исследования режимов и макрокинетических закономерностей электротеплового взрыва в системах титан-углерод и тантал-углерод в условиях квазиизостатического сжатия, а также синтез тугоплавких керамических материалов из карбида титана и карбида тантала.

Структура и общее содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, общих выводов, списка использованных источников и приложения. Диссертация изложена на 163 страницах печатного текста, включает 78 рисунков, 3 таблицы и 87 формул. Список использованной литературы содержит 227 источников.

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, научная новизна, практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследований, дана краткая аннотация содержанию работы.

В первой главе представлен литературный обзор по электротепловому взрыву, включающий теоретические и экспериментальные исследования. При проведении литературного обзора были использованы современные российские и зарубежные источники, поэтому представленная информация является актуальной и полной. Представленный литературный обзор позволяет сделать вывод об актуальности поставленных в диссертационной работе цели и задач исследования.

Во второй главе представлены математическая модель и результаты математического моделирования электротеплового взрыва реакционной системы в электропроводной и диэлектрической средах.

В третьей главе приводится описание используемых в работе материалов, оборудования, методик проведения экспериментов и исследований полученных образцов.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе титан-углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида титана.

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе тантал-углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида тантала.

Основные научные результаты

Диссертантом разработана одномерная математическая модель электротеплового взрыва цилиндрического реакционного образца в электропроводной и диэлектрической средах. Рассчитаны температурные и концентрационные профили в образце и окружающей инертной среде в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений образца и окружающей среды. Показано, что протекание ЭТВ образца в электропроводной среде возможно в режимах воспламенения на оси и зажигания на поверхности, а протекание ЭТВ образца в диэлектрической среде происходит только в режиме воспламенения на оси.

Разработаны экспериментальные методики ЭТВ реакционного образца в электропроводной и диэлектрической порошковых средах в условиях квазиизостатического сжатия. Изучено влияние электрического напряжения и давления на параметры и режимы ЭТВ смеси титан-сажа, окруженной порошком карбида титана. Показано, что 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. Соответствующие тепловые режимы получены при численных расчетах на основе математической модели ЭТВ, что указывает на качественное соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Показано, что с увеличением давления температура воспламенения увеличивается, а максимальная температура ЭТВ уменьшается.

Экспериментально изучено влияние электрического напряжения на параметры ЭТВ в системах титан–углерод и тантал–углерод в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия. 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. При этом изменение параметров ЭТВ связано с образованием продукта на стадии предвзрывного нагрева, который меняет тепло- и электрофизические характеристики реакционной смеси.

Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов изучен механизм формирования продуктов взаимодействия в смесях титан-сажа и тантал-сажа на стадии предвзрывного нагрева ЭТВ. Показано, что в смеси титан-сажа 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. Установлено, что взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших, чем температуры плавления реагентов и указывает на твердофазный механизм.

На основе сопоставительного анализа тепловых и электрических параметров проведена экспериментальная диагностика режимов протекания ЭТВ. Показано, что на стадии теплового взрыва время увеличения от температуры воспламенения до максимальной температуры ЭТВ совпадает со временем увеличения электрического тока. Одновременное изменение температуры и электрического тока указывает на протекание реакции во всем объеме исследуемого образца.

Экспериментально изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системах титан–углерод и тантал–углерод. Определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что максимальные значения скорости нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа равны 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения – 274, 37 и 57 кВт/см³.

Экспериментально изучена возможность синтеза плотных материалов в системах титан-углерод и тантал-углерод методом ЭТВ под давлением в электропроводной и диэлектрической средах. Показано, что оптимальным способом является прямой нагрев исходного образца электрическим током. Получены образцы стехиометрических карбида титана и карбида тантала с минимальными остаточными пористостями 1 % и 3 %. Микротвердости плотных карбидов составили 28 ± 3 ГПа и 16 ± 2 ГПа, соответственно для карбида титана и карбида тантала. Установлено, что ЭТВ под давлением является эффективным одностадийным способом синтеза плотных тугоплавких керамических материалов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов диссертационной работы подтверждается воспроизводимостью, качественным соответствием с теорией теплового взрыва, моделью «твердого пламени» и известными литературными данными, а также использованием современного научного оборудования и взаимодополняющих аттестованных методик: рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus, микротвердомер ПМТ-3.

Научная новизна

1. Разработана математическая модель электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую среду. Определены тепловые режимы ЭТВ и условия воспламенения на оси и поверхности образца в зависимости от соотношения удельных электрических сопротивлений образца и окружающей среды.
2. 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.
3. Установлено изменение электрического сопротивления образцов в ходе электротеплового взрыва смесей титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа. На стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление уменьшается на 90 %, а на стадии теплового взрыва – незначительно.
4. Установлено снижение температуры воспламенения смеси с увеличением

прикладываемого электрического напряжения. Минимальные значения температуры воспламенения смесей титан-сажа и тантал-сажа составляют 540 К и 480 К, соответственно. При этом с увеличением давления температура воспламенения смеси в электропроводной среде увеличивается, а в диэлектрической среде – уменьшается.

5. Установлено, что в условиях ЭТВ взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших температур плавления реагентов. 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.
6. Изучены макрокинетические характеристики тепловыделения при ЭТВ в системах титан–углерод и тантал–углерод. Показано, что максимальные значения скорости экзотермического нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа составляют 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения – 274, 37 и 57 кВт/см³, соответственно.

Практическая значимость

1. Разработан одностадийный способ синтеза тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC. 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».
2. Изготовлены лабораторные образцы высокоплотных однофазных карбидов TiC и TaC с остаточной пористостью 1 % и 3 %, соответственно.

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

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»

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы макрокинетики физико-химических превращений в гетерогенных

конденсированных системах, особенности механизмов экзотермических реакций и материалообразующее применение процесса электротеплового взрыва под давлением, основанного на прямом электрическом нагреве реакционного образца, как метода синтеза материалов, представляющих практическую ценность.

– областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункт 1 (п. 1) «...механизмы химического превращения, ...экспериментальные методы исследования химической структуры...»;

пункт 4 (п. 4) «...энергетика химических реакций...»;

пункт 7 (п. 7) «...макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»;

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

По диссертационной работе имеются следующие замечания

1. В работе не приведено объяснение того, что электропроводная среда, в которой выделяется дополнительное тепло, в большей степени препятствует получению плотного образца, чем диэлектрическая.
2. Не отражено влияние диэлектрической среды, материала пресс-формы (пуансон, основание пресс-формы), промежуточных слоев из карбида титана на величину измеряемого электрического сопротивления образца. Как меняется проводимость диэлектрической среды с ростом температуры?
3. Автору следовало бы показать влияние масштаба гетерогенности реакционной смеси на скорость нагрева и характер распределения температуры по образцу в процессе ЭТВ.
4. На стр. 87 в последней строке неправильно указаны единицы измерения электропроводности карбида титана.

Заключение

Диссертация Щербакова А.В. 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 полно отражены в 9 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в

Перечень журналов, рекомендованных ВАК РФ, и представлены на 26 международных конференциях.

Диссертационная работа Щербакова А.В. 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, Щербаков Андрей Владимирович, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук 1.3.17 – «Химическая физика, горение 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 № 9 от «14» февраля 2022 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
доктор технических наук, профессор

 Е.А. Левашов

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
старший преподаватель,
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 Левашов Е.А.; Бычкова М.Я.
заверяю  Кузнецова А.Е.
Зам. начальника
отдела кадров МИСиС
«15» фев 2022 г.