

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Милосердова Павла Александровича

**«Получение литой керамики на основе тугоплавких силицидов
и оксидов методом СВС-металлургии под давлением газа»,**

**представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, го-
рение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества**

Диссертационная работа П.А. Милосердова посвящена разработке сложных керамических композиционных материалов (силицидных, оксидных, оксидно-карбидных) с применением технологии СВС-металлургии, основанной на сжигании порошковых смесей термитного типа и образовании жидкофазных продуктов горения. Актуальность данной работы не вызывает сомнения. Она, во-первых, вызвана необходимостью создания новых жаропрочных и высокотвердых керамических материалов. Простые однофазные керамические материалы (силициды, оксиды, карбиды) уже хорошо изучены и не обеспечивают необходимых повышенных свойств, поэтому актуальным является исследование и создание новых, сложных, многофазных, композиционных керамических материалов (ККМ), особенно, наноструктурных. Во-вторых, для создания этих новых ККМ весьма привлекательно применение сравнительно простой и малогабаритной по оборудованию, малоэнергоёмкой технологии СВС-металлургии, что может сделать создаваемые ККМ не очень дорогими и способствовать их практическому освоению.

По названию диссертации можно сразу сделать замечание, что она не полностью отражает содержание работы. В названии указано: «...на основе тугоплавких силицидов и оксидов...», к которым следовало бы добавить: «...и карбидов».

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор особенностей процесса СВС, основных типов СВС-технологий, СВС-металлургии, свойств и применения керамики на основе силицидов, оксидов

и карбидов. Обзор проведен достаточно квалифицированно, свидетельствует о хорошем знании диссертантом научно-технической области, в которой он работает. В обзор вошло много зарубежных источников. По этой главе возникли такие замечания:

1. Не понятно, почему в п. 1.5 керамические композиционные материалы, состоящие из оксидов и карбидов, называются керамико-металлическими материалами (керметами). Ведь в таком композите нет фазы металлов, только фазы оксидов и карбидов.

2. В п. 1.6. «Оксидная керамика» не указаны работы научного руководителя В.А. Горшкова 2007-2008 годов по СВС-литью оксидов алюминия и хрома.

3. Глава 1 заканчивается не задачами диссертационного исследования, вытекающими из проведенного литературного обзора, а научной новизной результатов диссертации (п. 1.7), куда почему-то включен и раздел «Практическая значимость и реализация результатов работы».

Во второй главе диссертации рассмотрены методы проведения экспериментов, исходные компоненты и смеси, анализ продуктов. Описаны экспериментальные установки, методы проведения экспериментов и анализа продуктов синтеза, методики спекания порошков литых бинарных силицидов и литой оксидной керамики. Описание выполнено грамотно. Все изложенные методики позволяют достоверно изучить как процесс горения порошковых смесей и синтеза ККМ, так и структуру, и свойства синтезированных материалов.

Замечания по главе 2.

1) На стр. 38-40 п. 2.1. говорится о том, что эксперимент на массах смеси до 200 г проводился в реакторе постоянного давления объемом 5 литров без смотровых окон, а на рис. 2.2 а приводится фотография этого реактора со смотровыми окнами.

2) Не понятно, почему в п. 2.2 «Экспериментальные установки» на стр. 40 описывается компьютерная программа «THERMO» для проведения термодинамических расчетов.

В третьей главе диссертации излагаются результаты исследования закономерностей синтеза литых бинарных силицидов под давлением газа. Последовательно изучается СВС-металлургия бинарных силицидов в системах Mo-W-Si, Mo-Nb-Si, Mo-Ti-Si. Сначала приводятся результаты термодинамических расчетов четырех базовых реакций термитного типа



где Me: Mo, W, Nb, Ti. Показывается влияние давления на адиабатическую температуру горения и долю газообразных продуктов горения, на основании чего делается вывод о том, что для проведения экспериментов следует выбрать начальное давление газа в реакторе равным 5МПа.

Затем излагаются результаты экспериментов по исследованию параметров горения, а также структуры и состава продуктов горения при различных соотношениях исходных порошковых смесей для указанных выше базовых реакций поочередно при синтезе заданных бинарных силицидов. Убедительно показано, что при этом образуются слитки однофазных литых дисилицидов молибдена и вольфрама, и их взаимных растворов в любом соотношении, но слитки бинарных силицидов в системах Mo-Nb-Si и Mo-Ti-Si образуются только при наличии высококалорийной добавки $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al}$ в исходной порошковой смеси.

Проведено спекание порошков литых силицидов молибдена и вольфрама. Из результатов испытаний полученных компактных образцов следует, что наилучшими свойствами обладают образцы, спеченные из порошков литого твердого раствора состава $\text{Mo}_{0,7} - \text{W}_{0,3} - \text{Si}_2$.

Замечания по главе 3.

1) Не проводилось экспериментальное исследование зависимости параметров горения и продуктов синтеза от давления газа в реакторе. Диссертант огра-

ничился только начальным давлением газа в реакторе 5МПа со ссылкой на результаты термодинамических расчетов.

2) Не показано, куда девается кальций из высокоэкзотермической добавки $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al}$ после сгорания. Он должен быть или в слитке, но не обнаруживается РФА из-за малого содержания, или в шлаке, что надо было показать, и обсудить этот вопрос.

В четвертой главе диссертации представлены результаты исследования закономерностей синтеза литой оксидной керамики на основе оксидов алюминия, хрома и циркония. Это исследование продолжает работу В.А. Горшкова по созданию литого СВС-Рубина $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Для синтеза более сложного композита $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$ было использовано два подхода: с добавлением ZrO_2 в исходную смесь порошков или с добавлением элементного циркония Zr в качестве восстановителя. При первом подходе в целевом продукте наблюдались металлические включения хрома. И только при значительном содержании CrO_3 в шихте удалось получить заданное содержание оксида циркония (10%) в виде включений по границам зерен оксидной матрицы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ с малым содержанием металлических включений. При втором подходе заданный состав ККМ без металлических включений был получен при введении высокоэкзотермической добавки $\text{NiO} + \text{Al}$ в состав шихты. Утверждается, что такой материал перспективен для использования в качестве режущей керамики.

Замечания по главе 4.

1) Также экспериментально не исследовано влияние давления газа в реакторе на процесс и продукт горения.

2) Также не показано, куда девается никель из высокоэкзотермической добавки $\text{NiO} + \text{Al}$.

В пятой главе представлены результаты исследования закономерностей синтеза литой композиционной керамики оксиды алюминия и хрома – карбиды титана и хрома. Такая оксидно-карбидная керамика перспективна в качестве режущей керамики. Здесь необходимо было в отличие от предыдущих

глав устранить фазоразделение в процессе СВС, получить равномерное распределение мелких зерен карбидной фаз в оксидной матрице без расслоения фаз в поле тяжести. Исходная смесь порошков состояла из TiO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , Al и C . Меняя состав шихты, исследуя параметры горения, фазоразделения и состава продуктов горения, удалось найти условия получения целевых керамических композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times (\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2)$. Спеченные режущие пластины из порошков этих ККМ показали высокие режущие свойства на уровне импортных пластин Iskar IN23.

Замечания по главе 5.

- 1) Неточность в названии главы: оксикарбидная керамика. В главе не показано наличие в синтезированном материале фазы оксикарбидов, а только отдельных фаз оксидов и карбидов.
- 2) Не обоснованно используется термин «кермет», так как здесь нет чисто металлических фаз в синтезированном материале, а только фазы оксидов и карбидов.

Если оценивать материал диссертации в целом, то приведенные многочисленные замечания оппонента не могут существенно отразиться на безусловно положительной оценке диссертации. Эти замечания свидетельствуют скорее о внимательном прочтении диссертации оппонентом. Диссертация отличается большим объемом экспериментальных исследований, выполненных на самом современном уровне как при изучении процессов горения, так и при анализе продуктов горения. Полученные в диссертации результаты являются достоверными и новыми, имеющими важное значение для теории и практики. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации следует признать обоснованными. Диссертация соответствует всем критериям, установленным для кандидатских диссертаций Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842. Она является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи созда-

ния процесса СВС-литья композиционной керамики на основе тугоплавких силицидов, оксидов и карбидов, имеющей важное значение для химической физики, горения и взрыва, физики экстремальных состояний вещества. Диссертаций обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК и в 1 патенте РФ.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Автор диссертации, П.А. Милосердов, достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент,
зав. кафедрой «Металловедение,
порошковая металлургия,
наноматериалы», директор
Инженерного центра СВС ФГБОУ ВПО
«Самарский государственный технический
университет», доктор физико-математических
наук, профессор



Амосов
Александр
Петрович

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
Тел. (846) 242-28-89. E-mail: mvm@samgtu.ru

Подпись А.П. Амосова заверяю.

Ученый секретарь ФГБОУ ВПО
д.х.н., профессор



Ю.А. Малиновская