



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

119049, Москва, Ленинский проспект, 4

Тел. 955-00-32; Факс: 236-21-05

<http://www.misis.ru>

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№ _____

На № _____

«Утверждаю»

Проректор по науке и инновациям
ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский технологический
университет «МИСиС»
профессор, доктор технических наук

М.Р. Филонов
2014 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Кочеткова Романа Александровича
«Механизмы и закономерности горения гранулированных смесей на
основе титана в потоке инертного и активного газов», представленной на
соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Одной из эффективных технологий получения керамических порошковых материалов и изделий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый в 1967 г. академиком А.Г. Мержановым в соавторстве с профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро, который еще называют синтезом горением или автоволновым синтезом. СВС позволяет значительно снизить энергозатраты, т.к. тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется при взаимодействии исходных реагентов. Важной особенностью СВС является плавление легкоплавких компонентов в процессе горения, что обеспечивает растекание расплава и

самодиспергирование исходных реагентов. Обычно процесс синтеза проводится в замкнутых реакторах, что затрудняет возможность управления процессом получения конечного продукта, как на стадии горения, так и при остывании, когда формируется структура продуктов синтеза. Поэтому диссертационная работа Кочеткова Р.А., направленная на осуществление автоволнового синтеза в проточном реакторе в сочетании со структурированием исходной смеси при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты, является актуальной.

Научные основы такого подхода были заложены в ранее созданной конвективно-кондуктивной модели горения порошковых смесей. Реализация СВС в проточном реакторе дает возможность повысить управляемость процессом, что в сочетании со структурированием исходной смеси и возможностью варьирования составом и скоростью газового потока через образец позволяет активно влиять на химический и фазовый состав конденсированных продуктов.

Целью работы являлось:

1) исследование закономерностей горения и фазообразования в искусственно структурированных (гранулированных) смесях в потоке активного и инертного газов.

2) исследование влияния примесного газовыделения на примере влаги на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных и порошковых смесей $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа.

3) изучение влияния грануляции на закономерности распространения волны горения, фазовый и химический состав продуктов синтеза в системе $Ti+0.5C$ в потоке азота.

4) выявление влияния различных механизмов теплопередачи на процесс распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti+0.5C$ в условиях продува аргоном и азотом.

5) исследование влияния грануляции на закономерности горения, фазовый и химический состав продуктов синтеза смесей $TiC+Ti$.

б) проверка принципиальной возможности синтеза карбонитридов титана из гранулированной шихты в режиме горения при давлениях азота не более 2 атм.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1) установлена ведущая роль реакции азотирования в механизме распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti+0.5C$.

2) установлено, что скорость горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в разы превышает скорость горения порошковых смесей того же состава, а при переходе от порошковой смеси $Ti+0.5C$ к гранулированной меняется механизм распространения волны горения.

3) показано определяющее влияние лучистого и конвективного (фильтрующимся газом) теплообмена на закономерности распространения волны горения для гранулированных смесей, в отличие от порошковых.

4) показано, что при горении гранулированных смесей $TiC + Ti$ в потоке азота в отличие от порошковых смесей образуется карбонитрид титана, т.е. имеет место процесс гомогенизации TiC и TiN .

Научная новизна состоит в том, что впервые проведены систематические исследования закономерностей горения гранулированных смесей на примере систем $Ti+0.5C$ и $TiC+Ti$ в потоке активного и инертного газа. На примере смеси $Ti+0.5C$ установлено, что гранулирование снижает влияние примесных газов на скорость горения и фазовый состав конденсированных продуктов. Установлено, что скорость горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в разы превышает скорость горения порошковых смесей того же состава. Впервые показано, что для гранулированных смесей, в отличие от порошковых, на закономерности распространения волны горения оказывают сильное влияние лучистый и конвективный (фильтрующимся газом) теплообмен. Установлено, что при переходе от порошковой смеси $Ti+0.5C$ к гранулированной меняется механизм распространения волны горения. Экспериментальными и расчетными методами установлена ведущая роль реакции азотирования в

механизме горения гранулированных смесей. Показано, что при горении в потоке азота гранулирование приводит к росту степени азотирования до 10 вес.%, что формально соответствует фазе карбонитрида титана $TiC^{0.5}N^{0.44}$.

Практическая значимость работы определяется тем, что гранулирование снижает влияние примесных газов на скорость горения и фазовый состав конденсированных продуктов. Автором диссертации установлено, что скорость горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в разы превышает скорость горения порошковых смесей того же состава. Для гранулированных смесей, в отличие от порошковых, на закономерности распространения волны горения оказывают сильное влияние лучистый и конвективный (фильтрующимся газом) теплообмен, а при переходе от порошковой смеси $Ti+0.5C$ к гранулированной меняется механизм распространения волны горения. Автором предложена методика исследований процесса горения гранулированных смесей, позволяющая определить вклад отдельных видов теплообмена (кондуктивного, конвективного и лучистого) в механизм горения. Показано, что гранулирование смесей обеспечивает одинаковый фазовый состав конденсированных СВС- продуктов, полученных из реагентов с различным содержанием влаги и примесных газов. Показана возможность синтеза карбонитрида титана в режиме горения из гранулированной шихты при перепаде давлений не более 2 атмосфер. Полученный из гранулированной шихты продукт представляют собой не монолитный спек, а гранулы, легко перерабатываемые в порошок.

Результаты работы опубликованы в статьях и обсуждены на симпозиумах и конференциях. По материалам диссертации опубликованы 22 работы, в том числе 4 статьи в журналах, включённых в список ВАК, 18 тезисов в трудах международных и всероссийских конференций.

Работа изложена на 145 страницах и содержит 42 рисунка и 11 таблиц. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения. Список литературы содержит 79 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 неорганических материалов и по экспериментальному и теоретическому исследованию процессов фильтрационного и "безгазового" горения. Рассмотрена эволюция моделей твердопламенного горения. На основе анализа приведенных литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во второй главе излагается методика экспериментов. Описана экспериментальная установка для изучения закономерностей горения порошковых и гранулированных составов с насыпной плотностью в условиях спутной вынужденной фильтрации газа. Приведены методики исследования характеристик исходных веществ и продуктов синтеза.

В третьей главе исследовано влияние примесного газовыделения (влаги) на закономерности горения порошковых и гранулированных систем $Ti+0.5C$ как в условиях продува инертным газом, так и без потока газа. Сравнение закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5C$ позволило сделать выводы о влиянии грануляции на горение.

В четвертой главе для выяснения принципиальной возможности получения в режиме горения карбонитрида титана из гранулированной шихты $Ti+0.5C$ проведены исследования закономерностей и механизма горения, выполнен комплексный анализ продуктов синтеза.

В пятой главе проведены исследования закономерностей и механизма горения, а также комплексный анализ продуктов синтеза из гранулированной смеси $TiC+Ti$ в спутном потоке азота. Выполненные исследования являются актуальными и являются заметным вкладом в практику СВС- процесса применительно к получению керамических и абразивных материалов с заданными свойствами.

Достоверность результатов и выводов, полученных Кочетковым Р.А., обеспечена тем, что предложенная автором идея и выполненные для её разработки теоретические исследования, заложенные в конвективно-кондуктивной модели горения порошковых смесей, нашли подтверждение на практике при проведении экспериментальных исследований автоволнового синтеза в сочетании со структурированием исходной смеси при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты. Достоверность также подтверждается использованием в экспериментах современной приборно-аналитической базы.

Значимость для науки и производства. Полученные автором результаты имеют теоретическую и практическую значимость. Это обусловлено идеей осуществления СВС - процесса в проточном реакторе в сочетании со структурированием исходной смеси при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты. Горение в проточном реакторе дает возможность повысить управляемость синтезом, что в сочетании со структурированием исходной смеси и варьированием величины и состава газового потока через образец позволяет контролировать химический и фазовый состав СВС- продукта. В работе установлено, что на закономерности распространения волны горения оказывают сильное влияние лучистый и конвективный (фильтрующимся газом) теплообмен, а при переходе от порошковой смеси $Ti+0.5C$ к гранулированной меняется механизм горения. Представляет интерес предложенная методика исследований процесса горения гранулированных смесей, позволяющая определить вклад отдельных видов теплообмена: кондуктивного, конвективного и лучистого в механизме распространения волны горения.

По работе имеются следующие замечания.

1. В исследованиях (глава 3) не проведено измерение влажности гранул, как это было сделано для порошковых смесей. Поскольку при получении гранул они просушиваются, то реальное содержание влаги в гранулах может сильно отличаться от исходной порошковой смеси. Поэтому

вопрос о влиянии влажности на процесс горения гранулированной смеси остается не до конца изученным.

2. При оценке толщины прогретого слоя (глава 4) считается, что поверхностный слой гранул нагрет до температуры газа, а остальная часть гранулы находится при начальной температуре. Однако в реальности имеется распределение температур по грануле, что может повлиять на значение толщины прогретого слоя и, соответственно, на значение скорости прогрева засыпки гранул потоком фильтрующегося газа.

3. В главе 5 говорится, что карбонитрид титана имеет состав $TiC_{0.5}N_{0.44}$. Однако это усредненный по объему состав карбонитрида, а на практике может существовать градиентное распределение концентрации азота по сечению гранул. При этом в работе не приведены данные микрорентгеноспектрального анализа полученного карбонитрида, что не позволяет в должной мере понять механизм азотирования гранул.

4. В автореферате в разделе актуальность не указаны программы, проекты, гранты, в рамках которых выполнялась данная диссертационная работа, что снижает ее значимость.

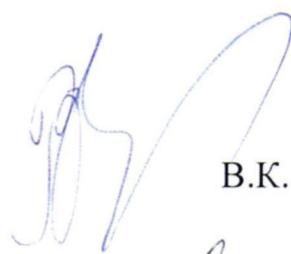
В тоже время отмеченные недостатки не меняют положительное впечатление от диссертационной работы Кочеткова Р.А. Работа представляет собой законченное исследование, выполненное на достаточно высоком научном уровне, с применением современных методов исследования, написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Автореферат диссертации правильно отражает содержание диссертации. Основные научные результаты достаточно полно представлены в публикациях.

Диссертация соответствует пункту 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в понимание механизма и закономерностей горения гранулированных смесей титана с углеродом в потоке активного и инертного газов, что имеет важное

значение для развития соответствующей отрасли знаний, а ее автор, Кочетков Роман Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

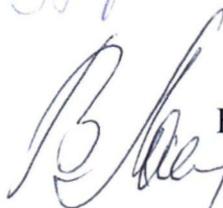
Работа обсуждалась на заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) (протокол № 5 от 29.04.2014 г.).

Зам. заведующего кафедры ПМиФП,
профессор, к.т.н.



В.К. Нарва

Ученый секретарь кафедры ПМиФП,
доцент, к.т.н.



В.Ю. Лопатин

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский проспект, д. 4, 119049, Москва
Нарва Валентина Константиновна
телефон (495) 638-46-42
E-mail: zeinalova@rambler.ru