



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО02068396, ОГРН1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

03.04.25 № 01.12.05/964

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор –
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический
университет», доктор
технических наук, профессор



Ненашев Максим Владимирович
«03» апреля 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Черезова Никиты Петровича
«СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ГИДРИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ»,

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

Актуальность темы

Титан и титановые сплавы наиболее востребованы в аэрокосмической, энергетической и медицинской областях, что объясняется оптимальным сочетанием механических и коррозионных свойств при небольшом весе. Однако более широкому распространению препятствует высокая стоимость титана и его сплавов по сравнению с конкурирующими материалами (сталь, алюминий). Изготовление изделий из титана методами порошковой металлургии является перспективным направлением, целью которого является снижения конечной стоимости изделий за счет исключения механической обработки и образования большого количества отходов. В связи с этим разработка эффективной ресурсосберегающей технологии получения порошка титана для применения в различных областях промышленности (изготовление деталей методами порошковой металлургии, аддитивными технологиями) является весьма актуальной задачей.

Технология гидрирования-дегидрирования для получения порошков титана считается наиболее перспективной, поскольку позволяет получать титановый порошок с низким содержанием примесей и по низкой цене. Технология является экологически чистой и практически безотходной. Кроме того, в качестве исходного сырья возможно применение отходов титана (стружки, опилок, мелкого лома), что делает данный метод ресурсосберегающим. Повысить эффективность технологии гидрирования-дегидрирования титана можно с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Особенностью СВС является то, что процесс

гидрирования протекает без внешних энергозатрат, лишь за счет собственного тепла экзотермической реакции образования гидрида титана при горении порошка титана в атмосфере водорода. Далее синтезированный гидрид титана проходит те же операции, что и в процессе стандартной технологии: измельчение, рассев, дегидрирование.

В связи с изложенным не вызывает сомнения актуальность рассматриваемой диссертационной работы, посвященной разработке и исследованию метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошков на основе титана, изучению свойств получаемых порошков и их апробации в технологиях порошковой металлургии.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих результатов и выводов по работе, списка использованных источников из 119 наименований и двух приложений. Работа изложена на 158 страницах, содержит 19 таблиц и 66 рисунков.

Во введении дана общая характеристика работы, в том числе ее актуальность, основные цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены общие характеристики титана, его соединений и сплавов, области их применения. Проведен анализ порошковой металлургии титана, показаны ее преимущества для изготовления изделий из титана по сравнению с традиционными методами литья. Описаны технологии аддитивного производства деталей сложной формы, где особенно востребованным является применение титановых сплавов. Но для этого требуется решить задачу сырьевого обеспечения – получения мелкодисперсных металлпорошковых композиций титановых сплавов высокого качества. Отсутствие отечественных высококачественных порошков из титановых сплавов, пригодных к использованию в аддитивных технологиях, а также высокая стоимость порошков иностранных производителей являются главными сдерживающими факторами широкого развития данного направления в России. Показано, что из существующих методов получения титановых порошков технология гидрирования-дегидрирования является наиболее перспективной. Применение СВС для насыщения титана водородом позволяет в значительной степени улучшить технологию гидрирования-дегидрирования. В конце главы отмечается, что, несмотря на значительный задел в исследованиях по данной теме, работу необходимо продолжить, и обоснованно формулируются направления продолжения исследований, составляющих цель и задачи рассматриваемой диссертационной работы.

Во второй главе описаны характеристики исходных материалов, технологического и аналитического оборудования, а также приведены методики исследования. Для проведения исследований по СВС-гидрированию в качестве исходного титана использовали титановую губку марки ТГ-100, а также стружку из прутков титановых сплавов марки ВТ1-0 и ВТ6. Эксперименты по СВС-гидрированию осуществляли в герметичном реакторе СВС-2,5, куда загружали титановую губку или стружку. Реактор заполняли водородом до давления 30 атм и в процессе горения давление поддерживали путем периодической подачи водорода. Механическое измельчение синтезированного гидрида титана проводили в стальной барабанно-шаровой мельнице со стальными мелющими телами. Процесс дегидрирования и получения порошка титана осуществляли на разработанной ранее в ИСМАН установке, состоящей из герметичного цилиндрического контейнера из нержавеющей стали, который размещался внутри электропечи ПТПР-1,0-140. Сфероидизацию полученных порошков титана проводили на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов.

Третья глава посвящена синтезу и изучению свойств порошков титана из губки, полученных методом СВС-гидрирования и дегидрирования. При исследовании горения титановой губки в водороде использовались фотографирование и запись термограмм процесса горения. Установлено, что СВС-гидрирование при давлении водорода 20 атм проходит в три этапа, температура горения составляет 1050-1060 °С, а скорость горения 2 мм/сек. После этого наступает стадия объемного догорания с медленным поглощением водорода, которую проводят при поддержке давления водорода 10 атм в реакторе за счет непрерывной подачи водорода. На основе этих результатов предложен механизм горения титановой губки в водороде при 20 атм, который дополняет известный ранее механизм. В результате СВС-гидрирования титановой губки был получен гидрид титана с повышенным содержанием водорода 4,2 масс. %. Его механическое измельчение в шаровой мельнице показало, что получение мелкодисперсного порошка гидрида титана со средним размером частиц 40 мкм возможно при времени измельчения 30 мин. Этот порошок был разделен на четыре фракции со средним размером частиц 115, 65, 40 и 30 мкм соответственно и было установлено, что размер частиц влияет на параметры выделения водорода в процессе дегидрирования. При этом более мелкие порошки содержат меньше нежелательных примесей. Все полученные порошки титана имеют неправильную осколочную форму. Проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что плазменная обработка дегидрированного порошка титана приводит к значительному изменению морфологии частиц и получению продукта с высокой степенью сфероидизации и хорошей текучестью, что открывает возможность его применения в аддитивных технологиях.

Четвертая глава посвящена разработке метода получения и изучению свойств порошков на основе титана из титановой стружки методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования. Была разработана схема процесса с размещением спрессованной титановой стружки в центре реактора, по краям обсыпанной титановой губкой. В этом случае волна горения проходит по всей засыпке без затухания. Применение титановой стружки в качестве исходного материала значительно снижает стоимость производства, так как стоимость стружки в 10 раз ниже стоимости губки. В дополнении к этому, предложенный способ позволяет решить проблему с утилизацией отходов стружки. Далее полученный продукт гидрида титана в виде губки и спрессованной стружки измельчают в шаровой мельнице в течение 30 минут с получением порошка гидрида титана с размером частиц 20-80 мкм. (Данное распределение частиц наиболее востребовано в порошковой металлургии титана.) Измельченная стружка подвергалась термическому дегидрированию с получением частиц титана с полигональной осколочной формой и размером 20-40 мкм. Разработанный метод позволяет получать наиболее дешевые порошки из титановых сплавов с требуемым качеством, а применение стружки в качестве исходного сырья позволяет решить проблему с утилизацией титановых отходов.

Пятая глава посвящена практическому применению порошков титана, полученных методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования, а также оценке экономической эффективности метода. Порошок гидрида титана, полученный СВС-гидрированием, использовался для изготовления образцов пористого титана. Этот порошок в смеси с порообразователем бикарбонатом аммония спекался в вакууме и аргоне при 1150 и 1200 °С с получением образцов с различной пористостью. Исследованы механические свойства при испытании на сжатие этих образцов. Показано, что варьированием содержания порообразователя можно получать титановые изделия различной пористости с необходимыми механическими свойствами. Полученные пористые образцы можно использовать в качестве поглотителя энергии благодаря их высокой удельной прочности.

Далее методом СВС-компактирования были получены сплавы никелида титана из порошковой смеси никеля и титана с исследованием их фазового состава, микроструктуры и свойств. Полученные компактные образцы диаметром 70 мм и толщиной 8 мм можно использовать в качестве мишеней для магнетронного напыления, а также полуфабрикатов для дальнейшей переработки.

Упрощенные экономические расчеты показали, что основными затратами при производстве порошка титана методом гидрирования-дегидрирования являются расходы на исходное сырье и электричество. Применение метода СВС позволяет значительно снизить расход электроэнергии на этапе синтеза гидрида и в целом производственные расходы на 14 % с сокращением времени производства порошка титана в 6 раз. Благодаря сочетанию энергоэффективности метода и применения дешевого сырья стоимость производимых порошков в 2-9 раз меньше по сравнению с аналогами.

Завершают диссертационную работу общие результаты и выводы по работе, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Определены параметры горения при СВС-гидрировании титановой губки при давлении водорода 2 МПа в реакторе. На основании полученных данных уточнен известный механизм горения титановой губки в режиме СВС.

2. Установлено, что предложенный ранее режим дегидрирования порошка гидрида титана (750 °С; 5 ч) наиболее подходит для тонкой фракции со средним размером частиц 35 мкм. В процессе термического разложения гидрида титана происходит уменьшение среднего размера частиц порошка на 6–28 % в зависимости от образцов.

3. Впервые разработан способ получения мелкодисперсного порошка гидрида титана путем переработки титановой стружки методом СВС-гидрирования. (Патент РФ на изобретение № 2833028 от 21.02.2024 г.) Установлено, что для повышения теплопроводности и обеспечения стабильности процесса горения стружку титана необходимо предварительно спрессовать в брикеты до относительной плотности 0,30-0,55 и смешать с 50- 70 масс. % титановой губки.

4. Определено, что после СВС-гидрирования титановая стружка обладает δ -фазой, а титановая губка более насыщенной водородом ε -фазой. Данное различие вызвано меньшим содержанием водорода в стружке (4 масс. %) ввиду менее развитой поверхности стружки и меньшей площади для адсорбции водорода в процессе синтеза.

5. Изучено влияние порообразователя бикарбоната аммония в исходной смеси, температуры и среды спекания на пористость и механические свойства пористого титана. Показано, что изменение объемной доли порообразователя от 0 до 60 % позволяет регулировать пористость образцов титана от 3 до 59 %, при этом модуль упругости при сжатии пористого титана снижается с 50 до 4 ГПа, а прочность образцов достигает 1449 МПа.

6. Изучено влияние содержания кислорода и водорода в исходных смесях на параметры СВС, фазовый состав, структуру и микротвердость сплавов никелида титана. Показано, что применение порошка титана, полученного СВС-гидрированием и термическим дегидрированием, позволяет получать продукт с наилучшими свойствами.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Получены мелкодисперсные порошки титана из титановой губки методом СВС-гидрирования и дегидрирования. Установлены физические, технологические свойства и химический состав получаемых порошков. По результатам химического анализа полученный гидрид титана содержит повышенное содержание водорода 4,2 масс. %, обусловленное высоким давлением водорода при синтезе. Технологические свойства и

химический состав дегидрированных порошков отвечают требованиям ТУ 14-22-57-92 для их применения в порошковой металлургии. Наличие сателлитов и осколочная форма частиц сильно снижают текучесть порошков, что вызовет трудности при использовании их в автоматизированных процессах.

2. Показана принципиальная возможность получения сферических порошков из титановой губки методом СВС-гидрирования и дегидрирования с последующей сфероидизацией. Полученные сферические порошки титана обладают характеристиками для применения в аддитивных технологиях.

3. Получены мелкодисперсные порошки из титановой стружки ВТ1-0 и ВТ6 методом СВС-гидрирования и дегидрирования. Содержание водорода в порошке гидрида титана, полученного из стружки, ниже (4 масс. %) в сравнении с гидридом из губки. Порошок, полученный из стружки, имеет осколочную неправильную форму. Последующая термическая обработка в вакууме позволила получить порошки на основе титана с низким содержанием примесей (0,5-0,6 масс. %) и осколочной морфологией. Свойства порошков соответствуют характеристикам титана ВТ1-0 и ВТ6.

4. Установлено, что исследуемый метод СВС-гидрирования и дегидрирования позволяет получать порошки на основе титана с размером частиц 20-40 мкм, которые были апробированы в технологиях порошковой металлургии, а именно: при изготовлении пористого титана и при изготовлении сплавов никелида титана. Благодаря сочетанию высокой энергоэффективности метода СВС и применению дешевого исходного сырья, метод позволяет получать порошки титана по цене в 2-9 раз ниже аналогов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы на предприятиях, специализирующихся на производстве титановых порошков, в качестве нового ресурсосберегающего метода производства таких порошков из титановой губки и стружки титановых сплавов: АО «Полема» - завод порошковой металлургии (г. Тула), ООО «Метсинтез» (г. Тула), ОАО «Соликамский магниевый завод» (г. Соликамск, Пермский край). Результаты и выводы диссертации могут быть использованы также в головных научных организациях материаловедческого профиля авиационной и ракетно-космической отраслей, на предприятиях которых широко используются титановые сплавы и порошки из них, для разработки технической документации по применению на предприятиях для утилизации стружки титановых сплавов технологии СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения мелкодисперсных порошков титановых сплавов, а также их применения в технологиях порошковой металлургии и аддитивного производства: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, АО «Композит», ОАО «ВИЛС» (все в г. Москве).

Кроме того, результаты диссертации могут быть использованы в следующих вузах при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение и технологии материалов»: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва), Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной обработкой и анализом в сравнении с

известными результатами других авторов, применением современного технологического и аналитического оборудования.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к тематике диссертации, корректно установлены цели и соответствующие ей задачи исследования. Проведены разработка и исследование метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошков на основе титана, изучению свойств получаемых порошков и их апробация в технологиях порошковой металлургии. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным задачам. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу. По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 13 тезисов в сборниках трудов научных конференций, получен 1 патент РФ. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях и прошли апробацию на 13 международных и российских научных конференциях.

Замечания к работе

По содержанию диссертации и автореферата возникли следующие замечания.

1. В параграфе 1.6 «Технология СВС-гидрирования» литературного обзора диссертации отмечается: «Первые работы [53-56] по применению процесса СВС для гидрирования порошков металлов были проведены в Институте химической физики АН Армянской ССР (г. Ереван) и в Институте химической физики АН СССР (г. Черноголовка). Были выяснены основы СВС-реакций, протекающих в водородной среде, и описаны факторы, определяющие режим и скорость распространения волны горения, температуру горения и степень конверсии.» Однако, и это является недостатком диссертации, не были рассмотрены и обсуждены конкретные результаты и выводы этих работ, в первую очередь, по влиянию давления водорода в реакторе СВС, которое является наиболее важным фактором. Не указывается, что влияние водорода исследовано в диапазоне от 1 до 120 атм, и не приводятся результаты этого исследования. Странно, но конкретные величины давлений водорода не приводятся и при дальнейшем обзоре других работ.

2. Не дано объяснения и обоснования, почему все исследования в диссертации проводились для одного значения давления водорода в реакторе СВС 20 атм (2 МПа).

3. В главе 2 «Материалы и методы исследований» на стр. 54-55 написано: «Перед синтезом реактор герметизировали и продували водородом для удаления воздуха. Далее реактор заполняли водородом до давления водорода 30 атм. Инициирование реакции осуществляли за счет нагрева нихромовой спирали путем пропускания электрического тока. В процессе горения давление в реакторе поддерживали путем периодической подачи водорода во встречном направлении распространения фронта горения.» Таким образом, здесь ошибочно указано давление водорода 30 атм, так как из главы 3 и далее следует, что все исследования в диссертации проводились для одного значения давления водорода в реакторе 20 атм (2 МПа).

4. Не отмечено, что по результатам выполнения первых работ [53-56] по применению процесса СВС для гидрирования порошков металлов в Институте химической физики АН Армянской ССР (г. Ереван) «...были разработаны высокопроизводительные технологические процессы получения гидридов TiH_2 , ZrH_2 и др., которые не имеют аналогов в мире. На опытном заводе было изготовлено более 20 т гидридов титана и циркония.» [44].

5. В списке использованных источников источник «55. Боровинская, И. П. Гравиметрическое исследование горения пористых металлических образцов в водороде / Боровинская, И. П., Нерсесян, М. Д., Долуханян, С. К. // Физика горения и взрыва. – 1966. – № 6. – с. 943-946.» приведен с ошибкой. На самом деле это публикация не 1966 года, а 1977 года. В источнике «58. Ратников, В. И., Мержанов, А. Г., Боровицкая, И.П. Способ получения гидрида титана. Патент РФ. RU2208573C1. 2002.» неправильно указана фамилия «Боровицкая», правильно должно быть «Боровинская».

6. В главе 1 «Литературный обзор» приводятся рисунки, заимствованные из публикаций других авторов, без ссылки на эти публикации.

7. На стр. 67 есть предложение: «На рисунке 16 показаны расчетные данные зависимости адиабатической температуры горения от давления водорода при постоянном давлении 2,5 л.» Во-первых, в этом предложении давление ошибочно указано в 2,5 л. Во-вторых, эти результаты расчетов несколько отличаются от результатов аналогичного расчета на рис. 1 публикации [59] 2013 года, но это не отмечается и не обсуждается.

8. В главе 4, посвященной разработке метода СВС-гидрирования и термического дегидрирования для получения порошка титана из титановой стружки, следовало бы упомянуть, что еще в 1987 году на основе результатов исследований Института химической физики Академии наук Армении была разработана технологическая инструкция «Порошок гидрида циркония СВС из циркониевой стружки // ТИ 10016-87. СКТБ твердых материалов. Ереван, Армения.»

Перечисленные замечания, тем не менее, не снижают заметно теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертационная работа Черезова Н. П. соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (отрасль науки – технические) по направлениям исследований:

1. Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях.

2. Экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики.

4. 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.

5. Процессы аналогии 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.

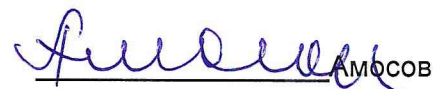
Заключение

В соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, следует отметить, что рассматриваемая диссертация Черезова Н.П. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по разработке нового

ресурсосберегающего метода гидрирования в режиме горения и термического дегидрирования для получения порошков на основе титана для их применения в технологиях аддитивного производства и порошковой металлургии, имеющей существенное значение для химической физики, горения и взрыва, по направлению применения процессов горения для получения порошковых материалов. Диссертационная работа «Синтез, свойства и применение порошков на основе титана, полученных методом СВС-гидрирования и термического дегидрирования» удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Черезов Никита Петрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя Черезова Н.П. на заседании кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (протокол № 6 от 02 апреля 2025 г.).

Авторы отзыва дают согласие на обработку своих персональных данных.

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

Ученый секретарь кафедры «Металловедение,
порошковая металлургия, наноматериалы»,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», кандидат
технических наук (05.16.01 – Металловедение и
термическая обработка металлов и сплавов),
доцент


Пугачева
Татьяна Михайловна

Подписи Амосова А.П. и Пугачевой Т.М. заверяю
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
доктор технических наук





Малиновская Юлия
Александровна

« 03 » апреля 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»).

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, главный корпус,
Тел.: 7 (846) 278 43 11 , Факс: 7 (846) 278 44 00, E-mail: rector@samgtu.ru, официальный
сайт: <https://samgtu.ru/>