



МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ

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

«*Филонов*» 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Васильева Дмитрия Сергеевича
по теме «Макрокинетические закономерности самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N
из гранулированных смесей», 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 исследования

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена возрастающими требованиями к функциональным и эксплуатационным характеристикам материалов, применяемых в машиностроении, ракетно-космической и авиастроительной отраслях, где керамические композиционные материалы занимают все более значимое место. В этих условиях особую важность приобретает разработка энергоэффективных, ресурсосберегающих и технологически гибких методов получения многокомпонентных композиционных порошков с необходимым химическим и фазовым составом. Несмотря на существующее разнообразие методов получения сложных порошковых материалов, производство высококачественных порошков по-прежнему остаётся одной из наиболее наукоёмких и затратных стадий порошковой металлургии, что особенно актуально в свете стремительного внедрения аддитивных технологий.

В этом контексте технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) представляет собой перспективную альтернативу традиционным печным методам, благодаря энергоэффективности и высокой производительности. Однако полноценное освоение СВС технологии требует глубокого понимания физико-химических механизмов, определяющих макрокинетику горения и структурообразование в гетерогенных порошковых системах. Теоретические представления об СВС процессах долгое время основывались на кондуктивной теории горения, в рамках которой процесс рассматривался как «безгазовый», влияние примесных и адсорбированных газов (обычно не более 1–2 мас.%) считалось пренебрежимо малым. Однако даже столь незначительное количество газовой фазы может оказывать заметное влияние на макрокинетику горения, в том числе на скорость распространения фронта и стабильность структуры продуктов синтеза. Эта особенность, хотя и не всегда учитывается в прикладных исследованиях, приобретает принципиальное значение при стремлении к воспроизводимости, управляемости и масштабируемости процесса. В этой связи диссертационная работа Васильева Д.С., направленная на исследование влияния грануляции порошковых смесей тройных систем на процесс горения, представляется **актуальной научной задачей**, т.к. гранулирование является удобным и технологически реализуемым подходом для управления условиями фильтрации газа в процессе горения.

Цель работы состояла в экспериментальном исследовании макрокинетических закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N и анализе полученных результатов с помощью известных теоретических моделей.

Анализ содержания и структуры работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы и список использованных источников. Общий объем работы составляет 151 страницу, включая 43 рисунка, 14 таблиц и библиографию, содержащую 150 наименований.

Во введении описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также отражены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор теоретических основ процесса СВС. Проанализированы работы, посвященные влиянию примесного газовыделения и капиллярного растекания расплава на закономерности горения порошковых СВС-составов. Изложены основные положения конвективно-кондуктивной модели горения. Подробно рассмотрены особенности горения гранулированных смесей, а также их преимущества перед порошковыми смесями.

Во второй главе диссертационной работы приведены данные об исходных порошковых материалах и реагентах. Описаны методики гранулирования порошковых смесей, измерения насыпной плотности гранулированных смесей, а также определения плотности отдельных гранул. Представлена схема экспериментальной установки, используемой для исследования закономерностей горения, и описаны условия проведения экспериментов при различных режимах фильтрации газов: спутной, встречной и при свободном отводе газа через зазор. Описаны методики измерения скорости фронта горения, экспериментальной температуры и анализа продуктов синтеза.

В третьей главе проведено систематическое исследование влияния макроструктуры пористой среды и примесного газовыделения на макрокинетические закономерности горения тройной системы Ti-C-Si. Экспериментально установлено, что варьирование свободного объема над порошковой засыпкой оказывает существенное влияние на зависимость скорости видимого фронта горения от содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$. На основе оценок условий прогрева частиц титана, следующих из конвективно-кондуктивной модели горения, сделано предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен влиянием выделения примесного газовыделения перед и за фронтом горения. Замена порошковой шихты на гранулированную позволила устранить сплошной жидкий слой, и тем самым нивелировать влиянием примесного газовыделения. В результате кардинально изменился характер зависимости скорости горения от

содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$. Если порошковая смесь $5\text{Ti}+3\text{Si}$ горела быстрее, чем бинарная смесь $\text{Ti}+\text{C}$, то в гранулированных смесях произошла инверсия скоростей горения, а именно, скорость горения $\text{Ti}+\text{C}$ более чем в два раза стала превышать скорость горения $5\text{Ti}+3\text{Si}$. Рассчитав скорость горения вещества гранул на основе экспериментальных данных скоростей горения для двух фракций гранул, предложена формула для оценки скорости горения, как суммы скоростей горения вещества стехиометрических бинарных смесей с учетом их массовых долей. Такой подход показал, что зависимость скорости горения вещества гранул от содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$ описывается линейной функцией.

В четвертой главе диссертации проведено комплексное исследование макрокинетических закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей системы $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$ в различных условиях, а также определен коэффициент теплообмена фильтрующегося газа с гранулами. Установлено, что зависимость скорости горения порошковой смеси насыпной плотности от содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ имеет немонотонный характер, что автор работы обосновывает влиянием примесного газовыделения.

При переходе к гранулированным смесям характер зависимости кардинально меняется, выделяются два явно выраженных участка: с содержанием $\text{Ti}+2\text{B} \leq 0.6$, где скорость горения изменяется незначительно (28–31 мм/с), и $\text{Ti}+2\text{B} > 0.6$, где происходил значительный рост скорости (до 144 мм/с). Предположив, что рост скорости связан со сменой режима горения с кондуктивного на конвективный, который характеризуется более высокой видимой скоростью горения за счет поджигания потоком горячего газа гранул с поверхности, были проведены эксперименты по горению гранулированных смесей с содержанием $\text{Ti}+2\text{B} \geq 0.6$, полученных без добавки поливинилбутираля. Впервые показано, что снижение содержания примесного газа в системе за счет грануляции без связующего (грануляция этиловым спиртом) может приводить к значительному увеличению скорости горения гранулированных составов с содержанием $\text{Ti}+2\text{B} \geq 0.9$ и 1. Данный эффект объяснен затруднением зажигания гранул, содержащих связующей компонент.

Для проверки роли примесного газовыделения, как основной причины реализации конвективного режима в гранулированных смесях с содержанием $Ti+2B \geq 0.6$, проведен оригинальный эксперимент с отводом выделяющегося газа вдоль боковой поверхности образца. С использованием полученных данных предлагается методика определения критических условий смены режима горения для гранулированных смесей, которая позволяет определить критическое содержание газа в смеси, необходимого для реализации конвективного режима.

Расчет значений коэффициентов межфазового теплообмена для гранулированных смесей, горящих в конвективном режиме, на основе экспериментальных данных значительно превышает оценки по формулам для теплообмена газа в инертной пористой среде.

В пятой главе диссертации для выявления влияния роли тепломассопереноса потоком газа на условия синтеза карбонитрида циркония проведено исследование макрокинетических закономерностей горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в спутном потоке инертного газа (аргона). Установлено, что в диапазоне расходов $0 \leq Q \leq 1650$ л/ч скорость горения увеличивается более чем в два раза – с 22 до 47 мм/с. Анализ экспериментальных данных в рамках теории фильтрационного горения и конвективной модели горения показал, что описать полученные данные в рамках известных представлений не удастся, что указывало на необходимость поиска специфических особенностей горения системы $Zr+0.5C$ в потоке аргона.

Экспериментально установлена значительная деформация синтезированных образцов как в продольном, так и в поперечном направлениях. Измерения перепада давления на исходном и горящем образцах показали, что в процессе горения гидродинамическое сопротивление практически полностью локализуется в области горящей и уже сгоревшей части шихты, даже при наличии зазора между образцом и стенками кварцевой трубки. На основе этих наблюдений предложена физическая модель процесса распространения волны горения в системе $Zr-0.5C$ в потоке инертного газа, в которой учтена фильтрация газа в образующийся зазор. В рамках этой модели экспериментально полученная зависимость скорости горения

от объемного расхода газа удовлетворительно описывается теорией фильтрационного горения.

Шестая глава посвящена исследованию макрокинетических закономерностей синтеза карбонитридов циркония в режиме горения из гранулированной шихты $Zr+0.5C$ в спутном потоке азота. Экспериментально установлено, что в диапазоне расходов газа $0 \leq Q \leq 1700$ л/ч скорость горения возрастает с 22 до 54 мм/с. Анализ данных в рамках теории фильтрационного горения и конвективной модели позволил установить, что при $Q \leq 300$ л/ч горение протекает в кондуктивном режиме, а при $Q > 300$ л/ч реализуется конвективный режим. На основе модели конвективного горения выполнены оценки потока азота, проходящего через фронт воспламенения, а также его количества, поглощаемого в зоне догорания. Полученные данные легли в основу предложенного механизма попадания азота за фронтом горения внутрь гранулы. Рентгенофазовый анализ показал образование набора нестехиометрических карбонитридных фаз ZrC_xN_y в продуктах синтеза. Степень азотирования в гранулированных смесях при расходе 500 л/ч и 1000 л/ч, по данным химического анализа, составляет 4.3 мас.% и 4.5 мас.% соответственно, что превышает количество азота в порошковой смеси (3.9 мас.%).

Проведено исследование влияния разбавления исходной шихты $Zr+0.5C$ продуктом синтеза (20 и 30 мас.%). Несмотря на снижение скорости горения относительно неразбавленных смесей, анализ данных в рамках конвективной модели подтвердил реализацию конвективного режима при расходе азота более 500 л/ч. Максимальная степень азотирования 5.1 мас.%; достигается на составе $(Zr+0.5C)+20\%ZrCN$ при расходе газа 1000 л/ч.

В заключительной части работы сформулированы выводы, логически вытекающие из представленных экспериментальных и теоретических результатов, адекватно отражающие научную и практическую значимость диссертационного исследования.

Научная новизна работы заключается в следующем

1. Исследованы макрокинетические закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ насыпной плотности. Установлено, что изменение давления примесных газов над порошковой шихтой приводит к качественному изменению характера зависимости скорости горения от содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$. Показано, что использование гранулированных смесей позволяет нивелировать влияние примесного газовыделения на процесс горения, при этом зависимость скорости горения от содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$ описывается линейной функцией.

2. Исследованы макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ насыпной плотности. Обнаружено, что при горении гранулированных смесей в режиме спутной фильтрации примесного газа возможна смена режима горения с кондуктивного на конвективный исключительно за счет газов, содержащихся в исходных порошках. Предложена оригинальная методика определения критических условий смены режима горения с кондуктивного на конвективный.

3. Впервые изучено влияние направления фильтрации примесного газа и содержания добавки поливинилбутираля на скорость горения гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$. Показано, что в условиях свободного отвода и встречной фильтрации примесного газа происходит переход от конвективного режима горения к кондуктивному.

4. Экспериментальные исследования на системах $\text{Ti}-\text{C}-\text{Si}$ и $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$ установили, что существенным фактором, влияющим на скорость горения, является примесное газовыделение, в то время как конкуренция между реакциями неметаллических реагентов с расплавом титана не оказывает значимого влияния на скорость распространения фронта горения.

5. Рассчитан коэффициент межфазового теплообмена для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$, горение которых протекает в конвективном режиме.

6. Впервые исследованы макрокинетические закономерности горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке аргона. Обнаружен новый режим горения, характеризующийся неоднородностью фронта и образованием зазора на границе между шихтой и кварцевой трубкой. Предложена физическая модель, в рамках которой экспериментальные данные описываются теорией фильтрационного горения.

7. Впервые исследованы макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей $Zr+0.5C$ и $(Zr+0.5C)+xZrCN$ в потоке азота. Экспериментально-расчетным путем установлено, что в смеси $Zr+0.5C$ реализуется конвективный режим при расходе азота более 300 л/ч, а в смесях $(Zr+0.5C)+xZrCN$ – при расходе азота более 500 л/ч.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений, поскольку полученные результаты расширяют представления о физико-химических механизмах, определяющих макрокинетические закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как в порошковых, так и гранулированных системах.

1. Установлено, что фазовый состав продуктов синтеза в системе $Ti-C-Si$ представлен целевыми фазами TiC и Ti_5Si_3 , а в системе $Ti-C-B$ – TiC и TiB_2 . Показано, что фазовый состав конденсированных продуктов не зависит от условий проведения синтеза и макроструктуры.

2. Установлено, что в гранулированных смесях $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$, полученных без использования поливинилбутираля, переход горения в конвективный режим возможен за счет теплопереноса, обусловленного выделением примесного водорода. Полученный результат указывает на необходимость строгого контроля содержания примесного водорода в исходных материалах, применяемых в СВС.

3. Показано, что коэффициент теплообмена газа с гранулами, определенный по экспериментальным данным, может на порядок превышать значения, рассчитанные по известным из литературы формулам для теплообмена газа в зернистой среде. Установленное расхождение должно учитываться при

расчетах и проектировании реакторов с зернистым слоем катализатора, в которых протекают экзотермические реакции.

4. Экспериментально доказана принципиальная возможность синтеза карбонитрида циркония ZrC_xN_y в реакторе проточного типа из гранулированной шихты при перепаде давления до 2 атм. По данным химического анализа максимальное содержание азота в продукте достигает 5.1 мас. %.

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

Диссертационная работа Васильева Д.С. «Макрокинетические закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N из гранулированных смесей» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» – формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассмотрены вопросы общей и структурной макрокинетики, физико-химических превращений в экстремальных условиях, а также особенности механизмов горения гетерогенных систем, проведены исследования закономерностей горения порошковых и гранулированных конденсированных систем. С позиции материалообразующего применения процесса горения рассмотрено использование гранулированных смесей вместо порошковых, что представляет ценность для развития научных основ синтеза композиционных порошковых материалов в режиме горения.

Публикации и апробация основных положений работы

По результатам диссертационной работы опубликовано 10 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в российских и международных базах данных (РИНЦ, Web of Science, Scopus) и входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК, и доложены на 6 российских и международных конференциях.

Замечания и вопросы к работе:

1. По тексту диссертации неоднократно утверждается, что газопроницаемость гранулированных смесей значительно выше чем порошковых смесей. Однако ни

экспериментальных данных, ни ссылок на литературные источники, позволяющие оценить количественную разницу в проницаемости в работе не приведены.

2. В главе 2 описана методика измерения температуры горения порошковой шихты с использованием термопар, однако аналогичные данные для гранулированных смесей в работе не приведены. С какой целью проводились температурные измерения на порошковых образцах, и почему не были выполнены сопоставимые измерения для гранулированных систем, которые составляют основу исследования?

3. В главах 3 и 4 на стр. 63 и стр. 73 отмечается, что мелкие гранулы горят медленнее крупных, но физическая причина данного эффекта в тексте диссертации не обсуждается. С чем, по мнению автора, связано влияние размера гранул на скорость горения?

5. В главе 4 на стр. 78 упоминается экспериментальный факт, что «происходит воспламенение уплотнительного элемента из вакуумной резины через несколько секунд после достижения фронтом горения нижней границы исходной шихты». Однако на схеме экспериментальной установки (рис. 13, глава 2) данный уплотнительный элемент отсутствует.

Заключение

Однако отмеченные недостатки не снижают теоретическую и практическую значимость проведенных исследований, выполненных на высоком научном уровне, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям. В целом диссертационная работа Васильева Д.С. «Макрокинетические закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N из гранулированных смесей» является законченной научно-квалификационной работой и несомненно **содержит** новые научные знания. По объему и оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости выводов, целям и задачам **диссертация соответствует** всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а

ее автор, **заслуживает** присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук 1.3.17 – Химическая физика, горения и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Васильева Д.С. на заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (протокол № 6 от 18 декабря 2025 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
член-корреспондент РАН,
доктор технических наук
(01.04.17 – Химическая физика,
в т.ч. физика горения и взрыва),
профессор

Евгений Александрович Левашов

Доцент, ученый секретарь кафедры ПМиФП,
кандидат технических наук
(05.16.06 – Порошковая металлургия и
композиционные материалы)

Марина Яковлевна Бычкова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

Тел. +7 (495) 955-00-32. Факс: 7 (499) 236-21-05. E-mail: kancela@misis.ru



Подпись _____
Завещаю

М.начальника
отдела кадров

Кузнецова А.Е., Токмакова М.В.

Кузнецова А.Е.

« 18 » 12 2025 г.