


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

2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Умерова Эмиля Ринатовича

«Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al , Sn , Cu », представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение

Актуальность темы исследования

Керамико-металлические композиты (керметы) отличаются выгодным сочетанием «металлических» свойств - повышенной пластичности и трещиностойкости при сохранении «керамических» свойств - твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стойкости, низкого удельного веса. Такой набор характеристик делает их привлекательным материалом для авиакосмической техники, энергетики, химического машиностроения, автомобильного транспорта и других отраслей промышленности.

Однако традиционные методы изготовления керметов сравнительно энергозатратны и нуждаются в сложном и дорогом оборудовании. Поэтому существует настоятельная необходимость в разработке простых энергосберегающих подходов к изготовлению керметов с повышенными свойствами. В основу такого перспективного метода может лечь явление самопроизвольной инфильтрации (пропитки) пористого керамического тела (каркаса) металлическим расплавом за счет капиллярного эффекта. К достоинствам этого метода относятся возможность изготавливать габаритные изделия сложной формы и низкой стоимостью по сравнению с методами порошковой металлургии. Однако осуществление самопроизвольной инфильтрации неразрывно связано с обеспечением хорошего смачивания расплавом металла керамической фазы, а также с получением керамической фазы в виде заготовки с равномерной открытой пористо-капиллярной структурой, способной впитать расплав металла.

Для решения данных задач несомненный интерес представляет применение простого энергоэффективного процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющего синтезировать многие керамические соединения в режиме горения, продуктом которого являются пористые

каркасы с высокой температурой (2000-3000 °С), обеспечивающей смачивание жидкими металлами. В известных методах силового СВС-компактирования и центробежной инфильтрации большой тепловой эффект реакции СВС используется одновременно для синтеза керамического каркаса и расплавления металла для вынужденной инфильтрации синтезированного каркаса. Но эти методы связаны с применением достаточно сложного оборудования и ограничены тем, что счет тепла реакции СВС может быть расплавлено только ограниченное количество металла. Из-за последнего ограничения попытки использования большого теплового эффекта СВС одновременно для расплавления металла и самопроизвольной пропитки этим расплавом пористого СВС-каркаса без приложения избыточного давления приводят только к частичной инфильтрации и получению керметов со значительной неоднородностью и высокой остаточной пористостью. Применение расплава металла, полученного предварительно за счет нагрева от внешнего источника, может устранить указанное ограничение и использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического СВС-каркаса, без приложения избыточного давления, обеспечивая высокую энергоэффективность и простоту процесса изготовления керметов увеличенных габаритов на воздухе без применения сложного и специального оборудования. (Подчеркнем, что, наряду с отсутствием необходимости приложения избыточного давления, синтез пористых керамических каркасов при сжигании смесей исходных порошков на воздухе также заметно упрощает применение процесса СВС для получения керметов, так как в настоящее время пористые СВС-каркасы из карбида титана и МАХ-фаз получают при сжигании смесей исходных порошков в реакторах в вакууме или атмосфере инертного газа.)

В связи с этим актуальной является задача изучения возможности получения керметов с инфильтрацией расплавами металлов без приложения избыточного давления керамических каркасов, полученных методом СВС при сжигании на воздухе.

Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна диссертационной работы в том, что впервые проведено исследование возможности сочетания метода СВС для синтеза пористой керамической заготовки на воздухе и метода самопроизвольной инфильтрации расплавом металла для получения керметов. С помощью нового способа получены образцы СВС-керметов $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Cu , Ti_3SiC_2-Sn при горении на воздухе с приблизительно равными объемными долями металла и керамики, и сравнительно низкой остаточной пористостью, а также разработаны и экспериментально опробованы различные схемы сочетания СВС и последующей самопроизвольной пропитки расплавом. Впервые исследованы особенности процесса самопроизвольной инфильтрации расплавов металлов в неостывшие пористые СВС-каркасы, предельная глубина инфильтрации, ее полнота и распределение металла по керамическому каркасу. Впервые исследованы структура и фазовый состав полученных новых СВС-керметов, а также показаны их повышенные физико-механические свойства. Установлено, что температура расплава, пауза между завершением СВС и началом пропитки, а также легирующие добавки в расплав

металла являются важными технологическими параметрами, влияющие на структуру, фазовый состав и свойства СВС-керметов.

Практическая значимость полученных автором результатов диссертационной работы

Подобраны порошковые материалы, позволяющие синтезировать керамические СВС-каркасы TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 с однородной структурой, высокой долей открытых пор, а также достаточной прочностью путем проведения синтеза в атмосфере воздуха, без предварительной термовакuumной обработки порошковых реагентов и необходимости их сжигания в реакторе в вакууме или атмосфере инертного газа. Разработан новый способ получения керметов с применением СВС для синтеза пористой керамической заготовки с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом, не требующей сложного и дорогого технологического оборудования (реакторы, высокотемпературные печи, прессовое оборудование и т.п.), который защищен патентом РФ на изобретение. Получаемые СВС-керметы имеют приблизительно равное объемное соотношение металла и керамики, что позволяет эффективно совмещать преимущества обоих компонентов в одном композитном материале, который обладает повышенным пределом текучести по сравнению с металлом матрицы, пониженным коэффициентом трения и повышенной износостойкостью. СВС-керметы имеют структуру двух взаимопроникающих матриц во всех трех пространственных направлениях и при этом обладают относительно высокой площадью контакта между керамикой и металлом, обеспеченной глубоким проникновением жидкого металла в наиболее мелкие поры и капилляры (менее 1 мкм) керамического каркаса.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы для получения керамико-металлических композитов, применяемых для изготовления деталей узлов трения и оборудования подверженного высокому износу, например изделия для нефтегазового и металлургического оборудования. Кроме того, эти результаты могут быть использованы в вузах при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение и технологии материалов».

Публикации и апробация основных положений работы

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 18 научных публикациях, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в перечень рецензируемых журналов ВАК РФ, 7 публикаций в изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, а также получен 1 патент РФ. Основные положения работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 6 международных и 2 всероссийской конференциях.

Содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников из 151 наименований. Диссертация изложена на 190 страницах и содержит 79 рисунков и 13 таблиц.

Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и

практическая значимость проведенных исследований. Представлены сведения об апробации и достоверности полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика диссертационной работы.

В первой главе на основе литературного обзора показано, что популярность керметов как инструментальных и конструкционных материалов продолжает неуклонно расти, находя новые сферы применения. Поэтому исследования и разработки новых энергоэффективных технологий получения керметов является актуальной задачей. В литературе не встречаются работы, рассматривающие вопрос применения СВС в сочетании с самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленного предварительно отдельно в объеме, достаточном для заполнения всего порового объема керамического каркаса для получения керметов с минимальной остаточной пористостью. Исходя из этого, сделан вывод, что метод СВС может внести существенный вклад в развитие инфильтрационных методик создания керметов путем удешевления технологии их производства за счет применения простого оборудования, а также благодаря обеспечению смачивания горячей, не остывшей после окончания СВС, керамики расплавами металлами, позволяя проводить инфильтрацию в самопроизвольном режиме.

Во второй главе представлено описание исходных порошковых компонентов для СВС с учетом доступности и рыночной стоимости: титана марки ТПП-7, кремния марки Кр0, графита марки С-2, алюминия марки ПА-4. Для получения расплава Al использовались алюминии марок А7 и А85, расплав меди получали из электротехнической меди марки М-1, расплав олова получали из олова марки О-1. Приведены данные по структуре, чистоте и размерам исходных порошковых СВС-реагентов. Кроме того, определены методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) – для изучения микроструктуры и элементного состава получаемых керметов; рентгенофазовый анализ (РФА) – для определения фазового состава СВС-керметов; порометрия – для определения пористости исходных непропитанных СВС-каркасов и для изучения остаточной пористости пропитанных СВС-керметов на основе данных плотности, которая находилась методом гидравлического взвешивания в дистиллированной воде. Высокоскоростная видеосъемка применялась для изучения интенсивных процессов СВС каркаса и инфильтрации расплава металла в поры каркаса. Также описаны использованные общепринятые методики определения твердости, микротвердости, прочности для объективной оценки уровня механических свойств получаемых СВС-керметов.

В третьей главе рассмотрены особенности синтеза СВС-каркасов TiC, и показано, что с помощью СВС в атмосфере воздуха можно синтезировать относительно однородные пористые заготовки (каркасы) с минимальным количеством дефектов структуры и изменений начальной геометрической формы. Установлено, что различный фракционный состав и форма исходных реагентов значительно влияют на физико-химические процессы горения и, соответственно, определяют структуру и фазовый состав конечного пористого СВС-каркаса. Показано, что наиболее однородные и бездефектные по структуре с минимальными

изменениями геометрической формы каркасы TiC получаются с использованием сравнительно крупной фракции порошкового титана марки ТПП-7 и графитных порошков С-2 и ГЛ-1. Показана структура, фазовый состав и свойства наиболее однородных бездефектных (шихта на основе порошков ТПП-7 и графита С-2, с соответствующим порошком алюминия ПА-4 или кремния Кр0) СВС-каркасов, в которых целевой фазой синтеза являлись МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 . Общей особенностью пористых СВС-каркасов МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 являются повышенный объем закрытых пор (до 10-20%), наличие значительного количества карбида титана TiC и алюминидов титана или силицидов титана, соответственно, как побочных фаз. С учетом полученных результатов в дальнейших экспериментах по получению СВС-керметов методом самопроизвольной инфильтрации, для синтеза соответствующих бездефектных пористых каркасов применялись марки титана ТПП-7, графита С-2, алюминия ПА-4 и кремния Кр0.

В четвертой главе описаны различные подходы к формированию реакционной шихты для получения керамических каркасов и обеспечения непосредственного контакта с расплавом металлом с целью осуществления самопроизвольной инфильтрации и получения СВС-керметов TiC-Al, Ti_3AlC_2 -Al, Ti_3SiC_2 -Sn, Ti_3SiC_2 -Cu. Разработаны и экспериментально опробованы шесть схем, сочетающих СВС керамического каркаса и процесс его самопроизвольной инфильтрации расплавом металла. Исследованы структура, фазовый состав и физико-механические свойства СВС-керметов, полученных по различным схемам. Обнаружено, что временная пауза, выдерживаемая между завершением СВС и моментом контакта каркаса с расплавом металла существенно влияет на возможность инфильтрации и ее полноту, а в случае с каркасами из МАХ-фаз на микроструктуру и фазовый состав керметов. Показана хорошая смачиваемость алюминием твердого TiC-каркаса в условиях СВС, наблюдаемая при исследовании изломов керметов TiC-Al и по полноте пропитке. Установлено относительно равномерное распределение алюминия по длине СВС-каркаса TiC при максимальной глубине инфильтрации до 300 мм при диаметре каркаса 22 мм. Выявлена ограниченная химическая активность между TiC и Al, приводящая к появлению побочных продуктов $TiAl_3$ и Al_4C_3 на участках кермета, расположенных ближе к началу образца, и появление значительного количества фазы Ti_3AlC на дальних участках каркаса (250-300 мм). При инфильтрации расплавом чистого Al происходит полное разложение соединения Ti_3AlC_2 на TiC и $TiAl_3$, а инфильтрация алюминием, легированным 12% Si или 32% Cu, позволяет в значительной степени сохранить Ti_3AlC_2 и получить кермет Ti_3AlC_2 -Al с примесями TiC и $TiAl_3$ или TiC, $TiAl_3$ и $CuAl_2$ соответственно. Путем последовательного сочетания СВС пористого каркаса из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с самопроизвольной инфильтрацией расплавом олова и сплава олово-свинец впервые получены керметы Ti_3SiC_2 -Sn(Pb) и Ti_3SiC_2 -Sn с приблизительно равными объемными долями керамики и металла. В случае с длинномерной инфильтрацией каркасов, полученных из насыпной шихты, на возможность инфильтрации существенно влияет начальная температура расплава олова, повышение начальной температуры расплава Sn-10Pb с 400 до 800 °C также существенно способствует самопроизвольной инфильтрации расплава в каркас Ti_3SiC_2 . В случае с инфильтрацией небольших каркасов,

полученных из прессованных шихтовых брикетов, на полноту пропитки влияет время выдержки после СВС и перед началом инфильтрации. Установлено, что после пропитки оловом МАХ-фаза Ti_3SiC_2 в значительной степени сохраняется, что может свидетельствовать об отсутствии либо слабом химическом взаимодействии между Ti_3SiC_2 и расплавами Sn и Sn-10%(Pb). Показано, что путем самопроизвольной инфильтрации расплава меди в СВС-каркас из Ti_3SiC_2 можно получить кермет, однако требуется решить задачу одновременного обеспечения сохранения Ti_3SiC_2 и достижения полной пропитки. Добавление 10%Si или 20%Sn к меди способствует сохранению Ti_3SiC_2 и получению СВС-кермета путем самопроизвольной инфильтрации расплава, однако достичь полного заполнения пор СВС-каркаса не удается. Добавка 30% алюминия к меди способствует существенному повышению полноты пропитки, однако сплав Cu-30%Al разрушает Ti_3SiC_2 . Установлено, что температура перегрева расплава меди является важным технологическим фактором наряду с химическими добавками к расплаву меди и паузой после горения и перед инфильтрацией. Пределы прочности на сжатие составили 330-390 МПа, 410 МПа, 117 МПа для СВС-керметов TiC-Al, Ti_3AlC_2 -(Al-12Si), Ti_3SiC_2 -(Sn-Pb) соответственно, что значительно превышает прочность металлов (сплавов), входящих в состав соответствующих керметов.

В заключении представлены выводы по полученным результатам работы. Согласно заключительному выводу, в целом результаты проведенных экспериментальных исследований показывают, что сочетание метода СВС пористого керамического каркаса с методом самопроизвольной инфильтрации приготовленным заранее расплавом металла позволяет просто и энергоэффективно получать керамико-металлические композиты с повышенными механическими свойствами.

В приложении 1 представлены акты использования результатов диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений, приводимых в диссертации Умерова Э.Р. подтверждается большим объемом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования, использованием аттестованных методов и методик. Экспериментальные данные согласуются с теоретическими данными и не противоречат исследованиям других авторов.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертационным работам

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертационным работам. Проведен подробный литературный анализ, правильно определены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Во введении и главе 1 несколько раз используется выражение «невакуумное сжигание на воздухе», что несколько сужает смысл используемого сжигания

на воздухе, так как оно применяется для получения пористых СВС-каркасов вместо реакторного сжигания как в вакууме, так и в атмосфере инертного газа.

2. В главе 2 не объяснены критерии выбора металлов и сплавов, используемых для проведения самопроизвольной инфильтрации, и как результат, изготовления СВС-керметов.
3. В главе 3 не объяснены конкретные показатели керамических каркасов, по котором оценивалась их однородность и бездефектность.
4. В главе 4 показана неоднородность получаемых СВС-керметов, в первую очередь, по пористости, однако не определена более детальная количественная зависимость пористости от габаритов кермета и ее распределение по объему кермета, что может затруднить практическое использование результатов диссертации.
5. В главе 4 исследование влияния начальной температуры расплава на самопроизвольную инфильтрацию проведено не для всех металлов и сплавов.
6. В главе 4 приведены данные только по прочности полученных керметов на сжатие, но нет данных по прочности на растяжение и/или изгиб.
7. Отсутствует оценка энергоемкости предлагаемого способа и сравнение с энергоемкостью традиционных методов изготовления керметов, позволяющая подтвердить высокую энергоэффективность нового способа.

Заключение

Однако отмеченные недостатки не снижают существенно теоретической и практической значимости исследований, выполненных на высоком научном уровне, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

В целом диссертационная работа Умерова Э.Р. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по разработке нового простого энергосберегающего метода получения керамико-металлических композиционных материалов на основе сочетания процесса СВС керамического каркаса с процессом самопроизвольной инфильтрации расплавом металла, имеющее важное значение для развития материаловедения машиностроения.

По объему полученных результатов и научной значимости диссертационная работа Умерова Э.Р. удовлетворяет всем требованиям, в том числе п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Российской Федерации, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение (машиностроение) по пунктам 1 и 4, а ее автор, Умеров Эмиль Ринатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Отзыв составлен на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций Умерова Э.Р. на объединенном заседании кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) и Научно-учебного центра СВС МИСиС-ИСМАН (НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН) Федерального государственного

автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(протокол № 1 от «31» августа 2023 г.).

Заведующий кафедрой ПМиФП,
Директор НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН,
доктор технических наук
(01.04.17 – Химическая физика, в т
физика горения и взрыва),
профессор


Евгений Александрович Левашов

Доцент, ученый секретарь кафедр
научный сотрудник НУЦ СВС М
кандидат технических наук
(05.16.06 – Порошковая металлур
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) 638-45-00, Факс: 7 (499) 236-52-98, E-mail: bychkova@shs.misis.ru



Подпись

Левашов Е.А.; Бычкова М.С.

серия

начальника

кадров

Кузнецова А.Е.

« 31 » 08 2023 г.