

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИФПМ СО РАН)

Просп. Академический, д. 2/4, г. Томск, 634055
Для телеграмм: Томск - 55, Прочность
Телефон: (3822) 49-18-81
Факс: (3822) 49-25-76
E-mail: root@ispms.tomsk.ru

21 СЕН 2015 № 15329- 49/1248

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФПМ СО РАН
чл.-корр. РАН



С.Г.Псахье

«21» сентября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Блохиной Ирины Анатольевны
«КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВ TiB₂», представленную
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 –
порошковая металлургия и композиционные материалы

Развитие современной техники требует создания перспективных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами и новыми функциональными возможностями

Керамика на основе диборида титана – признанный и пока единственный функциональный компонент смачиваемого катодного материала, соединение, которое смачивается алюминием, но почти не растворяется в нем и во фторидном электролите.

Несмотря на то, что к настоящему времени разработано большое количество технологий получения такой керамики, основным ее недостатком остается высокая стоимость и значительные энерго- и трудозатраты.

Еще одним из факторов, на который обращают внимание – это возможность их окисления при температуре эксплуатации при контакте с окислительной средой. В случае плотного диборида титана он обладает высокой окислительной стойкостью, но порошки или пористый TiB₂ не имеют высокой стойкости в кислород-содержащих атмосферах, что может приводить к окислительной деградации материала в контакте с жидкими металлами, агрессивными средами с потерей их функциональных свойств или разрушением. Это принципиально важно при использовании диборида титана в качестве смачиваемого катодного материала.

Учитывая сказанное, можно констатировать, что тема диссертационной работы Блохиной И.А. - исследование гетерофазных процессов окисления и карботермического синтеза TiB₂ при пониженных температурах на основе методов термического анализа, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии и совокупность полученных в ней

результатов и в научном, и в практическом плане являются важными и актуальными и, несомненно, обладает научной и практической значимостью.

Анализ содержания диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 117 наименований. Работа изложена на 122 страницах, содержит 8 таблиц и 38 рисунков.

В введении обоснована актуальность темы исследований, отражена степень ее разработанности, сформулирована цель исследования, сформулирована научная новизна результатов, отражена их практическая значимость.

В первой главе рассмотрено общее состояние вопроса применения диборида титана в качестве основного функционального компонента материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера. Проведен анализ достоинств и недостатков различных методов его получения, подробно рассмотрен наиболее перспективный карботермический синтез. Изучены вопросы устойчивости TiB_2 к окислению, как одной из значимых эксплуатационных характеристик. Представлены имеющиеся экспериментальные и физико-химические данные о поведении порошковых форм TiB_2 различной природы в кислородсодержащих средах, кинетических аспектах процесса окисления.

В второй главе приведено описание методик, примененных при изучении разрабатываемых материалов – методов синтеза порошков TiB_2 при пониженных температурах, их окисления, получения прессовок и спеченных образцов. Изложена общая методология диссертационного исследования.

В третьей главе проведена серия динамических и изотермических экспериментов по карботермическому синтезу TiB_2 , которые выявили ряд особенностей процесса. Показано, что температурный и временной фактор оказывают значительное влияние на выход конечного продукта, в частности, с ростом скорости нагрева образца (т.е. сокращения времени синтеза) выход целевого борида закономерно падает. Уменьшение количества фазы диборида титана сопровождается ростом содержания карбида титана.

Определены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя синтеза TiB_2 . Показано, что величины энергии активации, полученные обработкой экспериментальных данных, находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными. Их изменение с температурой и скоростью нагрева характеризует синтез диборида титана как сложный процесс, включающий ряд гетерогенных химических превращений, осложненных транспортными явлениями в газовой и конденсированных фазах.

В четвертой главе рассмотрены процессы окисления порошков TiB_2 . Показано, что порошки диборида титана окисляются интенсивно уже при относительно невысоких температурах 800÷1000К: мелкие порошки с размером частиц до 5 мкм полностью превращаются в оксиды за несколько часов, более крупные – 40-100 мкм – от десятков часов до десятков суток. Таким образом, в случае использования катодных изделий из безуглеродных смачиваемых композитов, например TiB_2/Al_2O_3 , отдельные части которых находятся при повышенной температуре в контакте с воздушной средой, их окислительная деградация – вопрос не слишком длительного времени, которое определяется кинетикой транспорта кислорода по пористой структуре к внутренним областям изделия.

Установлено, что с ростом температуры одновременно имеют место несколько явлений противоположной направленности, изменяющих состав и микроструктуру защитного слоя: химическое взаимодействие на поверхности диборида с образованием защитного слоя; испарение B_2O_3 с его поверхности и из пор; спекание; растрескивание; залечивание трещин, сколов и пор образующимися продуктами. Совокупность этих процессов формирует сложный макромеханизм окисления порошков, определяющий характер термограмм и изменений энергии активации.

В пятой главе представлены результаты, посвященные апробации разработанных методов получения диборида титатана. Показано, что карботермический синтез при пониженной температуре обеспечивает получение микроразмерного порошка с высоким содержанием - до 93-95% TiB_2 за достаточно короткое время процесса – до 3 ч. Материал содержит малое количество примесных фаз, не требует дополнительного размола и очистки, что обеспечивает технологическую и экономическую эффективность способа. На метод получения диборида титана автором получен патент.

Диссертационная работа Блохиной И.А. имеет научную новизну, поскольку обоснована возможность реализации энергосберегающего карботермического синтеза микроразмерных порошков TiB_2 при пониженных температурах, и установленные закономерности образования TiB_2 в восстановительном синтезе лимитируется массопереносом в твердой фазе.

Значимость работы для практики не вызывает сомнений, поскольку в ней разработаны методы получения неагломерированного микроразмерного продукта с высоким содержанием TiB_2 и низким содержанием посторонних примесей. На основе проведенных исследований разработана базовая технология получения TiB_2 с его высокой технологичностью и экономической эффективностью.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, применением статических методов обработки данных, анализом литературы, согласованием полученных результатов с данными других авторов. Все исследования были проведены на современном оборудовании, что гарантирует достоверность полученных данных.

Все основные результаты, полученные в диссертационной работе, опубликованы в научной печати. Автореферат отражает основное содержание диссертации. Основные положения и результаты диссертации достаточно полно опубликованы в 6 научных работах в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патентах и в 6 докладах научных конференций различного уровня.

Замечания по диссертационной работе.

1. В работе нет выделенного раздела по постановке задачи исследования. Как правило, этот раздел должен располагаться сразу после литературного обзора, в котором рассмотрены имеющиеся данные и то, что необходимо исследовать в работе. Наличие такого раздела показало бы, что автор умеет правильно выделять неисследованные вопросы и определять пути их решения.

2. Недостаточное сравнение полученных автором результатов с литературными данными.

3. Вывод 1 содержит только описание того, что делалось, но не содержит результатов исследования.

4. Рентгенограммы, представленные на рисунке 3.4 диссертации должны содержать полную информацию о расшифрованных фазах – индексах линий, расшифрованной структуре и др.

5. Рисунок 3.5 – это не элементный состав, а распределение элементов по поверхности образца.

6. Работа представлена по специальности «порошковая металлургия», для которой принципиально важны распределения частиц порошков по размерам, однако этому вопросу в диссертации не уделено должного внимания.

7. На наш взгляд названия глав не очень удачные – «результаты и их обсуждение» хороши для статей, а в диссертационном исследовании заголовки должны суммировать те данные, которые будут представлены в соответствующем разделе.

8. Работа содержит ряд грамматических и стилистических ошибок, например, стр. 64 в последнем абзаце.

Указанные замечания **не снижают** общей положительной оценки диссертационной работы и не подвергают сомнению её основные выводы.

Заключение

Диссертационная работа Блохиной И.А. на тему «Карботермический синтез и окисление порошков TiB₂» является научно-квалификационной работой и соответствует п. П.9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ в части, относящейся к изложению научно обоснованных технических и технологических решений методов получения диборида циркония методом карботермического синтеза с особыми свойствами. Автор работы, Блохина И.А., заслуживает присвоения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией ИФПМ СО РАН Кульковым Сергеем Николаевичем и одобрен на семинаре лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов ИФПМ СО РАН (протокол № 100 от 17 сентября 2015г.).

Заведующий лабораторией ИФПМ СО РАН
д.ф.-м.н., профессор



Кульков С.Н.