

ОТЗЫВ
официального оппонента Хасанова Олега Леонидовича
на диссертацию Ноздрин Игоря Викторовича
на тему "Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического
производства нанопорошков боридов и карбида хрома"
по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные
материалы на соискание учёной степени доктора технических наук

Актуальность темы диссертации определяется развитием нанотехнологий и потребностями современных высокотехнологичных отраслей в новых материалах с высокими эксплуатационными свойствами на основе нанопорошков (НП) – композитов, керамик и покрытий, в частности, жаропрочных, твердых боридов и карбидов, а в их числе - боридов и карбидов хрома. Соответственно, необходимы как научные исследования закономерностей синтеза и свойств таких нанопорошков, так и разработка методов их изготовления, промышленных технологий производства востребованных материалов. Среди многообразных методов синтеза НП боридов и карбидов достаточно распространенным и перспективным является метод плазмохимического синтеза, который динамично развивается в течение последних десятилетий и к настоящему времени уже применяется для промышленного производства ряда НП. Но, тем не менее, актуальны совершенствование и оптимизация этого метода для обеспечения конкурентоспособности современных плазмохимических технологий промышленного производства нанопорошков с требуемыми на рынке свойствами.

В этой связи закономерным явилось определение цели диссертационной работы И.В. Ноздрин: разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков боридов и карбида хрома для создания композиционных материалов с новым уровнем служебных свойств. Для достижения поставленной цели логично сформулированы шесть научно-технических задач, комплекс решения которых и составил масштабное диссертационное исследование соискателя.

Концепция и основная идея диссертации заключается во всестороннем и последовательном исследовании процессов плазмохимического (в интерпретации соискателя – плазмометаллургического) синтеза НП боридов и карбида хрома с применением методов математического моделирования; изучении структуры и свойств получаемых НП; определении оптимальных условий синтеза для обеспечения характеристик НП, требуемых для практических применений; и как результат - в разработке промышленных технологий производства исследуемых НП и износостойких покрытий на их основе.

Такой комплексный подход явился методологической основой для достижения цели работы и решения поставленных задач.

В процессе исследований и разработок автором предложены и применены оригинальные решения для математического моделирования карбидо- и боридо-

образования при плазменном синтезе (зарегистрированы как программные продукты); для оптимизации физико-химических процессов при синтезе НП борида, карбида, карбонитрида хрома в низкотемпературной плазме, а также при электрохимическом нанесении покрытий на основе никеля с НП CrB_2 Cr_3C_2 , $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$; для соответствующей оптимизации конструкций установок при практической реализации разработанных технологических режимов (получено 2 авторских свидетельства и 6 патентов на изобретения и полезные модели).

В целом, диссертация стала обобщением многолетних исследований соискателя и научной школы СибГИУ и является существенным вкладом в развитие научных представлений о процессах в боридо- и карбидообразующих системах с учетом специфических особенностей, характерных для условий низкотемпературной плазмы.

Наиболее значимыми результатами диссертации, на наш взгляд, являются следующие:

1. Проведено подробное термодинамическое исследование равновесных и квазиравновесных составов многокомпонентных систем для различных технологических вариантов синтеза диборида хрома CrB_2 , карбида хрома Cr_3C_2 и установлены физико-химические условия их плазмохимического синтеза.

2. Для определения оптимальных условий синтеза целевых нанопорошков (CrB_2 , Cr_3C_2) выполнено многофакторное моделирование высоко кинетических процессов, протекающих в плазменном потоке азота с различными конденсированными частицами (Cr , B , Cr_2O_3 , CrCl_3), с учетом эффектов теплообмена плазмы с этими частицами и «холодной» стенкой реактора, снижения интенсивности теплообмена при формировании теплоизолирующего гарнисажного слоя. Разработан блок оценки достоверности численных расчетов для оксидов металлов по результатам экспериментального определения степени восстановления по составу газовой фазы.

3. На основании корректно спланированных и выполненных экспериментов установлены общие закономерности и особенности различных технологических вариантов плазменного синтеза диборида хрома (из хром-борсодержащей шихты, из хлорида хрома и бора, из оксида хрома и бора); в результате обоснован оптимальный вариант технологии синтеза НП CrB_2 : из хром-борсодержащей шихты.

Аналогичный подход применен для анализа синтеза НП карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ карбидизацией хрома метаном, из хлорида хрома и метана, из оксида хрома и метана; обоснован оптимальный вариант синтеза НП $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ карбидизацией порошка хрома метаном в плазменном потоке азота.

4. Разработаны математические модели и предложены механизмы многостадийных процессов образования наночастиц борида и карбонитрида хрома при плазменном синтезе, описывающие также зависимости содержания в продуктах синтеза остаточных (примесных) свободных бора, углерода и хрома. Такие модели представляют теоретический и практический интерес.

5. Определены зависимости степени окисленности, температуры начала окисления от размера частиц НП борида и карбонитрида хрома, характеристики изменения их химического, фазового состава при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе.

6. Для промышленного производства нанопорошков разработана установка - плазмометаллургический комплекс мощностью 150 кВт, превосходящий известные опытно-промышленные варианты по мощности, ресурсу работы, производительности благодаря оптимизации технологических режимов и конструкций систем электропитания, газоснабжения, генерации плазмы, шихтоподачи, улавливания нанопорошков.

Разработана конкурентоспособная двухстадийная технология для промышленного производства НП борида и карбонитрида хрома, включающая синтез нанопорошков в потоках азотной и азото-водородной плазмы с последующим гидрометаллургическим рафинированием продуктов. Технология обеспечивает получение НП, качество которых удовлетворяет требованиям к материалам упрочняющей фазы (борида, карбонитрида, карбида хрома) гальванических композиционных покрытий на основе никеля, цинка: Ni-НП CrV₂; Ni-НП Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂ и Cr₃C₂; Zn-НП CrV₂.

Комплекс этих результатов имеет практическую значимость для развития отечественного промышленного производства нанопорошков тугоплавких соединений.

7. Определены оптимальные режимы технологии электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля с нано- и микропорошками CrV₂; Cr₃C₂; Cr₃(C_{0,8}N_{0,2})₂; на основе цинка с НП CrV₂. Установлено, что наноразмерная упрочняющая фаза обеспечивает повышение термостойкости, антикоррозионных и механических свойств покрытий: прочности сцепления со стальной основой, стойкости против коррозии, жаростойкости, сопротивление износу; увеличение скорости осаждения покрытий. Для практического использования разработаны способы приготовления электролита для композиционных покрытий и осаждения покрытий никель – диборид хрома, защищенные авторским свидетельством и патентом на изобретения.

Указанные результаты подтверждают обоснованность положений, выносимых на защиту; выводов и рекомендаций, сформулированных в главах и в заключении диссертации.

Диссертация логично структурирована и представленные в ней материалы свидетельствуют о достижении поставленной цели работы.

Новыми научными результатами, полученными автором, являются:

- особенности гидродинамики и теплообмена плазменного и сырьевого потоков, установленные для футерованного канала реактора;
- критериальные зависимости для расчета теплообмена, учитывающие реальные условия синтеза;

- термодинамические и кинетические условия пиролиза углеводородного и газификации бор- и хромсодержащего сырья, образования боридов и карбида хрома, управления составами газообразных и конденсированных продуктов синтеза;

- методика зондовой диагностики продуктов синтеза в различных температурных областях реактора;

- комплексные многофакторные математические модели боридо- и карбонитридообразования, включающие подмодели "Испарение сырья" и "Боридо- и карбонитридообразование";

- зависимости от размера частиц температуры начала окисления НП боридов и карбонитрида хрома, степени окисленности при хранении.

Достоверность результатов подтверждается корректностью планирования, выполнения экспериментов с применением как стандартных, так и специализированных методов физико-химической аттестации и аналитического оборудования. Адекватность разработанных математических моделей подтверждается удовлетворительным согласованием с экспериментальными результатами.

Полученные результаты применены в промышленности: в ООО «Полимет», ООО «Инссталь», ОАО «Издательство «Советская Сибирь». Разработанные технологии имеют потенциал дальнейшего применения для выпуска промышленных партий НП CrB_2 ; $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$; Cr_3C_2 ; нанесения на металлы и сплавы износостойких композиционных покрытий на основе никеля и цинка, упрочненных наночастицами боридов, карбонитрида или карбида хрома.

Диссертация содержит 259 с. основного текста, приложения на 28 с., список литературы из 321 наименования на 36 с.

По теме диссертации автором опубликовано 75 работ (из них 22 — в рецензируемых изданиях по списку ВАК), 6 российских патентов, 2 программы для ЭВМ, 18 работ в материалах всесоюзных, всероссийских и международных конференций, 4 монографии, 23 работы в научно-технических изданиях, в которых материалы диссертации отражены достаточно полно.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Замечания.

1. Существенным недостатком диссертации является ограниченность круга проанализированных автором библиографических источников, что указывает на недостаточную объективность анализа современного состояния исследуемых проблем, оценки конкурентоспособности полученных результатов.

Практически отсутствуют зарубежные источники, опубликованные после 2000 года — их всего два: статья [76] и патент [80], тогда как в международной базе данных Scopus за 2005-2015 год по исследованиям боридов и карбида хрома зарегистрировано 108 и 775 публикаций соответственно. В них описываются альтернативные методы синтеза высокодисперсных порошков боридов и карбида хрома, например:

- механохимический (Makarenko, G.N., Krushinskaya, L.A., Uvarova, I.V., et al. Formation of diborides of groups IV–VI transition metals during mechanochemical synthesis // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2015);

- при высоком давлении 6 ГПа и температуре 1200°C (Han L., Liu B.-C., et al. Synthesis and characterization of CrB₂ by high temperature and high pressure method // Chinese Journal of High Pressure Physics, 2014);

- самораспространяющийся высокотемпературный синтез – CBC (Tuncer B., Bugdayci M., et al. Production of CrB₂ powder via self propagating high temperature synthesis // TMS Annual Meeting, 2015).

Из 321 источников в списке литературы 144 относится к публикациям научной школы СибГИУ (Г.В.Галевский, В.В.Руднева, И.В.Ноздрин, Л.С.Ширяева), еще 6 – техническая документация ООО «Полимет» (ТУ, ТП) [255-260], и 6 - рекламные буклеты [110-115].

Возникает вопрос: насколько разработанные автором методы и технологии конкурентоспособны на международном уровне?

2. В отличие от утверждения на с.78, что «Сведения о термодинамическом анализе систем, в которых возможно образование диборида хрома, немногочисленны и ограничиваются работой [64]» (кандидатская диссертация соискателя), в литературе известны такие работы, например:

- Wang B. Et al. Phase stability and elastic properties of chromium borides with various stoichiometries // ChemPhysCem, 2013, V.14, p.1245-1255;

- Yanenskij V.N. Formation of the structure of composite electrolytic coatings on the nickel base under thermal treatment//Poroshkovaya Metallurgiya, 1991, №.7, p.49-53.

3. В таблице 2.6 утверждается, что для нанопорошка карбонитрида хрома «укрупнение при спекании – не наблюдается». Следует пояснить: при каких условиях спекания и почему нанопорошок карбонитрида хрома не укрупняется?

За счет чего конструкция рукавного фильтра обеспечивает предотвращение укрупнения нанодисперсного порошка до 3 – 4 раз (с.60)?

4. Как рассчитывались средние размеры частиц по данным рентгенофазового анализа (табл. 4.6, табл.4.13)?

5. Результаты моделирования укрупнения частиц диборида хрома в плазменном потоке (рис. 4.25) указывают на изменение размера частиц в диапазоне от 45 до 55 нм при уменьшении температуры от 2400 К до 2000 К. Однако в табл.4.7 средний размер синтезируемых частиц диборида хрома (температура закалки 2600-2800 К) составляет для трех разных способов 42 нм, 74 нм и 71 нм. Таким образом, результаты моделирования не подтверждают «укрупнение» частиц при уменьшении температуры в зонах реактора с 2600 К до 2000 К.

Для карбонитрида хрома результаты моделирования укрупнения частиц в плазменном потоке при уменьшении температуры от 2400 К до 2000 К (рис. 4.38) показывают изменение размеров частиц от 40 нм до 90 нм, что подтверждает такое укрупнение по сравнению со средними размерами частиц карбонитрида хрома, синтезированных тремя способами: 29-32 нм, 43-47 нм и 35-37 нм (табл. 4.14).

Почему моделирование изменений размеров частиц при изменении температуры в канале реактора для карбонитрида хрома подтверждает укрупнение частиц, а для диборида хрома – не подтверждает?

6. Замечания по оформлению рисунков:

Качество микрофотографий ПЭМ и РЭМ (рис.4.1; 4.9; 4.11; 4.21 – 4.24 и др.) недостаточно для корректного измерения размеров частиц методом хорд. Как достигалась точность определения размеров частиц 5% (с.110)?

Качество приведенных дифрактограмм рентгенофазового анализа (рис.4.8; рис.4.20; рис.5.4) не соответствует современным требованиям к иллюстрациям в научных публикациях.

Требуется объяснить смысл подрисуночных данных к рис.5.3, рис.5.9.

На с.219 утверждается: «Картина распределения Сг и В в покрытии толщиной 30 мкм (рисунок 6.6) подтверждает его композиционный характер». Качество рис.6.6 не позволяет сделать такой вывод.

Общее заключение по диссертации:

Диссертация Ноздрин Игорь Викторовича соответствует специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы, имеет внутреннее единство и является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены научно обоснованные технические, технологические решения по реализации плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Диссертация соответствует требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней" постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Ноздрин Игорь Викторович достоин присуждения учёной степени доктора технических наук.

Заведующий кафедрой «Нanomатериалы
и нанотехнологии»
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
доктор технических наук, профессор

Хасанов Олег Леонидович

Почтовый адрес: 634050 г. Томск, проспект Ленина, д.30,
Томский политехнический университет
Телефон: (3822)427242
Электронный адрес: khasanov@tpu.ru

Подпись Хасанова О.Л. заверяю:
Ученый секретарь
Томского политехнического университета



Ананьева О. А.