

ОТЗЫВ

о диссертации Ноздрин Игоря Викторовича

«Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность работы. Интерес к синтетическим материалам, одновременно соответствующим критериям «тугоплавкость», «сверхтвёрдость», «жаростойкость» и «жаропрочность», устойчиво сохраняется в отечественной и зарубежной технологической практике уже более 40 лет. Анализ проводимых в России и за рубежом работ показывает, что среди наиболее перспективных направлений ведущее место занимает получение материалов, формируемых на основе высокотемпературных сверхтвёрдых карбидов, боридов, нитридов и их композиций, в том числе и в наносостоянии, освоение производства которых включено в планы технологического совершенствования предприятий признанных мировых лидеров — компаний «Saint Gobian», «Exolon-ESK» — и известных научно-производственных фирм — «Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.» (США), «Токуо Текко Со» (Япония), «Hefei Kaier Nanotechnology & Development Ltd. Co» (Китай), «NEOMAT Со» (Латвия), «PlasmaChem GmbH» (Германия).

В современных условиях освоение нанотехнологий определяет уровень конкурентоспособности государств в мировом сообществе и степень обеспечения их национальной безопасности. Государства, осуществляющие активную деятельность по развитию нанотехнологий, будут являться лидерами мирового сообщества в течение нескольких ближайших десятилетий. Государственная программа «Развитие науки и технологий» на 2013— 2020 годы включает Подпрограмму 2 «Поисковые и прикладные проблемно-ориентированные исследования и развитие научно-технического задела в области перспективных технологий», которая «...направлена на завоевание и поддержание глобального технологического лидерства в ограниченном числе секторов российской экономики, а также выявление потенциально важных направлений развития мировой науки и технологий».

Выбор в качестве объекта исследования технологии борида и карбида хрома обусловлен благоприятным сочетанием у них потребительских свойств (твёрдости, тугоплавкости, износостойкости и жаропрочности); доступностью хром-бор-углеродсодержащего сырья; относительной простотой печного синтеза как базовой технологии; устойчивым спросом со стороны потребителей, особенно в качестве наплавочных материалов, повышающих жизненный цикл изделий и инструментов в 3...4 раза;

реальной возможностью достижения новых эффектов при применении в наноразмерном состоянии.

В связи с этим разработана научная основа и технология плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома для создания композиционных материалов с новым уровнем служебных свойств, которым посвящена рецензируемая работа, является важной и, безусловно, актуальной.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что:

1) Выполнен расчет теплообмена в футерованном плазмометаллургическом реакторе. Предложены критериальные зависимости, учитывающие реальные условия синтеза. Определены теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики промышленного реактора.

2) Определены термодинамические и кинетические условия пиролиза углеводородного и газификации бор- и хромсодержащего сырья, образования борида и карбида хрома, управления составами газообразных и конденсированных продуктов синтеза. Сформулированы основные требования к хром-, бор-, углеродсодержащему сырью.

3) Установлены закономерности получения в области температур 5400 – 2000 К наноразмерных борида хрома CrB_2 , и карбонитрида хрома $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ плазменными борированием и карбидизацией хрома, оксида Cr_2O_3 и хлорида CrCl_3 боро- и углеводородами. Описаны зависимости содержания борида и карбонитрида хрома в продуктах синтеза от основных технологических факторов - начальной температуры плазменного потока, температуры закалки, состава плазмообразующего газа и соотношения компонентов.

4) Выявлен и описан общий для условий азотного и азотно-водородного плазменных потоков и используемого хром-, бор-, углеродсодержащего сырья одноканальный вариант механизма образования конденсированных продуктов, реализуемый по схеме "пар-расплав-кристалл" с участием паров хрома, боро- и циановодородов. Разработаны комплексные многофакторные математические модели боридо- и карбонитридообразования, включающие подмодели "Испарение сырья" и "Боридо- и карбонитридообразование".

5) Определены кристаллическая структура, фазовый и химический составы, дисперсность и форма частиц нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома. Установлены температурно-временные условия превращения карбонитрида хрома в карбид

Cr_3C_2 . Получены зависимости температуры начала окисления и окисленности нанопорошков при хранении. Определены условия эффективного рафинирования продуктов.

б) Установлены в процессах композиционного никелирования и цинкования условия обеспечения нового качества покрытий и преимущества, достигаемые при применении наноразмерных борида, карбида и карбонитрида хрома. Выявлено достижение параметрического, концентрационного и структурного эффекта при формировании гальванических покрытий, что позволяет увеличить в 1,5...2 раза катодную плотность тока при снижении концентрации частиц в электролите в 8...16 раз и одновременном повышении комплекса триботехнических и антикоррозионных свойств по сравнению с использованием микропорошков.

Практическая значимость заключается в том, что:

1) По результатам теоретических и экспериментальных исследований создан промышленный трехструйный прямоточный плазменный реактор мощностью 150 кВт с комплексом вспомогательного оборудования и разработана технология плазмометаллургического синтеза наноразмерных порошков борида, карбонитрида и карбида хрома, включающая стадии синтеза и рафинирования.

2) Для решения проектно-технологических и научных задач создан комплекс компьютерных программ, обеспечивающих выполнение многовариантных инженерных и исследовательских расчетов параметров эффективного борирования и карбидизации хромсодержащего сырья и работы плазменного реактора

3) На основании результатов исследований процессов композиционного никелирования и цинкования определены оптимальные условия и разработана технологическая документация для применения нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома в составе коррозионно- и износостойких гальванических покрытий для упрочнения деталей, инструмента и оснастки. Для практического использования разработаны способы приготовления электролита для композиционных покрытий и осаждения покрытий никель – диборид хрома

4) В условиях ООО «Полимет» разработаны и внедрены оборудование и технологические процессы плазмометаллургического производства нанопорошков борида, карбонитрида и карбида хрома, включающие синтез и рафинирование для борида и карбонитрида хрома, синтез, рафинирование и «карбидизацию» для карбида хрома.

5.) Совместно с ООО «Инссталь», ОАО «Издательство «Советская Сибирь», ООО

«Полимет» освоены технологические процессы получения коррозионно- и износостойких гальванических композиционных покрытий на основе никеля и цинка, содержащих нанопорошки борида и карбонитрида хрома. Экономическая эффективность при замене наноалмазов наноразмерными боридом и карбонитридом хрома в технологии композиционного никелирования и цинкования составляет 52000 и 56500 рублей на 1 кг соответственно.

б.) Результаты диссертационных исследований включены в научные издания (монографии): «Плазмометаллургические технологии в производстве боридов и карбидов хрома»(в 2-х томах), «Карбид хрома - нанотехнология, свойства, применение» , «Борид хрома - нанотехнология, свойства, применение», рекомендованные Национальной ассоциацией наноиндустрии к использованию в региональных нанотехнологических центрах России.

7). Научные результаты работы внедрены в ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет» в практику подготовки студентов, обучающихся по направлению 150400 - Metallургия.

Новизна технологических, конструкторских и программных решений защищена патентами и свидетельствами РФ. Внедрение результатов работы в производство и учебный процесс подтверждается соответствующими актами.

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и 8 приложений. Изложена на 323 страницах, содержит 104 рисунка, 60 таблиц, список литературы из 321 наименования.

В первом разделе представлен анализ современного состояния металлургических технологий производства и применения боридов и карбидов хрома. Они востребованы в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов. Исследована их отечественная и мировая технологическая база и выделены три группы способов их производства, различающихся по составу шихт, их агрегатному состоянию и основным областям применения борида и карбида хрома.

В качестве объекта развития и совершенствования выбрана технология плазмометаллургического производства борида и карбида хрома, разработанная и внедренная в соответствии с комплексными научно-техническими программами ГКНТ, АН СССР и Минвуза РСФСР в условиях Сибирского Отделения РАН.

По результатам анализа литературы сформулированы цели, задачи и направления исследования. Выполненный аналитический обзор подтверждает высокую научную квалификацию и широкую эрудицию диссертанта, умение критически анализировать литературный материал.

Во втором разделе автор рассматривает результаты НИОКР по созданию промышленного плазмометаллургического комплекса и исследования его теплотехнических, технологических и ресурсных характеристик. Определен промышленный уровень мощности трехструйного прямоточного реактора, составивший 150 кВт. Исследованы теплотехнические, технологические и ресурсные характеристики трехструйного реактора внутренним диаметром 0,06 м мощностью 150 кВт. Показано, что гарнисажная футеровка канала реактора обеспечивает снижение плотности теплового потока, повышение температуры газа-теплоносителя и стенки реактора. Разработанный плазменный реактор в трехструйном вертикальном прямоточном исполнении, оснащенный плазмотронами ЭДП-104АМ мощностью 76...150 кВт, по совокупности характеристик, условиям эксплуатации, уровню исполнения и надежности систем шихтоподачи, газо-, водо- и электроснабжения, улавливания нанопродуктов, обезвреживания отходящих технологических газов может быть рекомендован к тиражированию.

В разделе 3 рассмотрены материалы исследования термодинамики процессов синтеза боридов и карбидов хрома и взаимодействия хром-, борсодержащего сырья с плазмообразующим газом, сформулированы положения и выводы, представляющие теоретическое обоснование предлагаемой плазмометаллургической технологии. Равновесные и квазиравновесные составы газообразных и конденсированных продуктов взаимодействия рассчитывались «константным» методом с использованием программы компьютерного моделирования «PLASMA» (ИХТТИМ СО РАН) в области температур 1000...6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа.

Для определения оптимальных параметров сырья и оценки гидродинамических и энергетических режимов его переработки проведено многовариантное модельноматематическое исследование макрокинетических параметров испарения порошкообразного сырья. Выполнено совместное решение уравнений движения частиц сырья, межкомпонентного теплообмена и теплообмена плазменного потока со стенками реактора.

Установлено, что степень испарения порошкообразного сырья в реакторе определяется такими факторами, как энергетические и гидродинамические характеристики плазменного потока, размер частиц и их теплофизические свойства. Продолжительность полного испарения частиц порошков в исследуемых пределах не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ с, а соответствующая длина пути - $2 \cdot 10^{-2}$ м.

Термодинамические и макрокинетические исследования позволили автору выбрать для синтеза бориды и карбиды хрома состав газа-теплоносителя (азот и смесь азота и водорода) и сырьевые материалы – хром- и борсодержащие порошки, газообразный углеводород (метан), определить допустимую крупность порошкового сырья и прогнозировать ожидаемую при его использовании производительность по сырью.

В *четвертом разделе* представлены результаты экспериментальных исследований свойств сырья, различных технологических вариантов синтеза бориды и карбиды хрома, особенностей процессов боридо- и карбидообразования, характеристик продуктов синтеза и эволюции их дисперсности в условиях плазменного потока, выбора оптимальных вариантов синтеза, анализа и обсуждения полученных результатов.

Получены математические модели, описывающие зависимости содержания бориды и карбонитрида хрома и сопутствующих им примесей от основных параметров их получения: начальной температуры плазменного потока, температуры закалки, содержания бора в шихте, количества восстановителя (водорода), концентрации водорода в плазмообразующем газе, количества восстановителя (метана), количества атомарного азота в плазмообразующем газе.

При анализе рассматриваемых технологических вариантов подтвержден механизм синтеза бориды и карбонитрида при кристаллизации расплавов хром-бор и хром-углерод, образующихся при борировании борводородами и науглероживании циановодородом металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров хрома, т.е. образование целевых продуктов по схеме «пар – расплав – кристалл». Лимитирующей стадией синтеза является испарение порошкообразного хром-борсодержащего сырья, эффективность борирования и карбидизации определяется условиями газификации бора и углерода, а наноразмерность продуктов синтеза зависит от концентрации паров хрома в плазменном потоке.

Разработаны комплексные многофакторные математические модели процессов боридо- и карбидо(карбонитридо)образования при плазменном синтезе, которые позво-

ляют рассчитывать процессы плазмогенерации, движения и теплообмена сырьевого и плазменного потоков, нагрева, плавления и испарения сырья, его борирования и карбидизации и формирования дисперсных продуктов

Результаты экспериментального исследования процессов синтеза бориды и карбонитрида хрома в целом подтверждают основные выводы, вытекающие из термодинамического и макрокинетического моделирования изучаемых процессов.

Проведена комплексная физико-химическая аттестация диборида и карбонитрида хрома различных вариантов синтеза, включающая изучение кристаллической структуры, фазового и химического составов, дисперсности и морфологии частиц. Достигнутые характеристики синтезированных диборида и карбонитрида хрома свидетельствуют об их потенциальной пригодности для решения целого ряда прикладных задач.

В разделе 5 приведены результаты исследования физико-химических свойств бориды и карбонитрида хрома, включающего изучение изменения химического состава нанопорошков бориды и карбонитрида при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе, а также изменение кристаллической структуры и дисперсности карбонитрида при отжиге в газовых средах.

Автором предложена двухстадийная технологическая схема гидрометаллургического рафинирования бориды и карбонитрида хрома последовательной обработкой растворами едкого натра и соляной кислоты, обеспечивающая получение продуктов с содержанием, % масс: бориды – до 96,4, карбонитрида – до 95,0, свободных хрома, бора и углерода – до 0,5...0,7. При кратковременном в течение 0,5 ч отжиге в аргоне и азоте при температуре 1273...1373 К нанопорошка карбонитрида хрома $Cr_3(C_{0,8}N_{0,2})_2$ происходит его полное превращение в карбид Cr_3C_2 , снижение содержания в нем кислорода, азота и общего углерода с 3,11 до 0,85, 3,00 до 0,35, 12,75 до 12,18 % масс. соответственно. При хранении на воздухе нанопорошки бориды и карбонитрида хрома ад- сорбируют кислород и влагу.

Автор считает, что взаимодействие бориды и карбонитрида с атмосферными газами протекает по адсорбционно-диффузионному механизму, поскольку при термосорбции в вакууме при температуре 533...763 К кислород удаляется в количестве не более 50 % от исходного. Оставшееся количество кислорода, по-видимому, диффундирует в глубь наночастиц и способствует формированию аморфных оксидных слоев при нагревании. Температура начала окисления бориды хрома на воздухе зависит от уровня

дисперсности и составляет для нанопорошка 763 К. Окисление бориды хрома является сложным многоступенчатым процессом, о чем свидетельствует наличие на термограммах неидентифицированных ввиду аморфного состояния продуктов экзотермических эффектов. Температура начала окисления карбонитрида хрома на воздухе также зависит от крупности частиц и при изменении размера частиц от 22 до 53 нм возрастает с 542 до 566 К.

В разделе 6 рассмотрены вопросы промышленного производства бориды, карбонитрида и карбида хрома и применения их в технологии гальванических композиционных покрытий.

По результатам исследования разработана и освоена в промышленных условиях технология плазмометаллургического производства бориды, карбонитрида и карбида хрома с использованием порошка хрома металлического марки ПХ1М и метана, включающая плазменный синтез и рафинирование бориды и карбонитрида, плазменный синтез, карбидизацию и рафинирование карбида. Разработана соответствующая нормативно-техническая документация и определены основные качественные, технико-экономические и экологические показатели.

С применением сернокислого никелевого и щелочного цинкового электролитов исследованы условия электроосаждения, структура и свойства гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком бориды хрома и микропорошком бориды хрома, с нанопорошком карбонитрида хрома, нанопорошком карбида хрома, особо тонким микропорошком карбида хрома и микропорошком карбида хрома, а также покрытия на основе цинка с нанопорошком бориды хрома.

Автор считает, что при электроосаждении никеля с нанопорошком из электролита – суспензии формирование тонкой структуры ГКП металлический никель сначала осаждается на наночастицах, взвешенных в электролите. Далее наночастицы прочно прикрепляются к подложке и равномерно врастают в осадок. При удалении от подложки частицы прикрепляются к уже вросшим в осадок включениям, благодаря чему образуются своеобразные цепочки, ориентированные нормально к поверхности. В результате в никелевом покрытии формируется мелкозернистая структура, в которой зерна осадка ориентированы нормально к подложке.

Исследованы условия электроосаждения и свойства гальванических композиционных покрытий на основе цинка с нанопорошками бориды хрома. Определены оптимальный режим электроосаждения композиционных покрытий из щелочного цинкового

электролита, катодная плотность тока, предел насыщения цинковой матрицы нанопорошком.

Автор считает, что наносостояние упрочняющей фазы обеспечивает получение высококачественных гальванических композиционных покрытий при снижении в 8...16 раз рабочей концентрации упрочняющей фазы в электролите-суспензии и в 3,5...4,5 раза содержания модификатора в осадке, высокую экономичность технологического процесса, увеличение в 1,5...2 раза скорости осаждения покрытий за счет повышения катодной плотности тока, обеспечивающее высокую производительность процесса, образование равномерной мелкозернистой структуры электрохимического осадка, снижение внутренних напряжений композиционных покрытий и повышение в несколько раз термостойкости, антикоррозионных и механических свойств.

Оценка диссертации в целом. Рецензируемая диссертационная работа представляет собой законченное исследование, имеющее большую научную и практическую ценность. Работа выполнена в большом объеме, отличается логической структурой изложения.

По материалам диссертации опубликованы 75 печатных работ, в том числе 22 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов докторских диссертаций, получено 6 патентов РФ, созданы 2 программы ПЭВМ. 18 работ опубликовано в материалах всесоюзных, всероссийских и международных конференций. Опубликовано также 4 монографии и 23 работы в научно-технических изданиях.

Автореферат достаточно полно раскрывает содержание, отражает структуру диссертационной работы и полностью соответствует основным положениям диссертации.

Замечания по диссертации:

1. Название работы недостаточно точно отражает её содержание. Прежде всего, это относится к словам «Разработка научных основ...». Применительно к докторской диссертации разработку научных основ следовало бы понимать как создание нового научного направления. В действительности это научное направление успешно развивается с начала 70-х годов прошлого века научной школой СО РАН академика М.Ф. Жукова, в том числе и в Сибирском государственном индустриальном университете. Можно отметить выполненные в СибГИУ предшествующие работы профессора Г.В. Галевского, профессора В.В. Рудневой, доцентов В.П. Гаврилко, Ю.Л. Крутского, Л.С. Ширяевой –

коллег автора рецензируемой диссертации, также ориентированные на научное обоснование и разработку технологии плазмометаллургического получения высокотемпературных карбидов, нитридов, боридов переходных металлов. Получается, что каждая диссертации закладывает основы нового научного направления. Те же возражения можно отнести и к словам о технологических основах.

С учётом отмеченных обстоятельств более отвечающим сути диссертации было бы в названии не «Разработка...», а «Развитие научных и технологических основ» получения изделий с новым комплексом свойств на основе новых материалов.

С другой стороны, слова о разработке основ технологии только плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома в названии диссертации сужают представление о масштабах выполненных исследований и полученных результатах. В действительности речь идёт не только о плазмометаллургическом синтезе этих материалов, но и синтезе карбонитрида хрома, а также о технологии очистки этих наноразмерных материалов, технологии создания гальванических композиционных покрытий с порошками разных размеров борида, карбида и карбонитрида хрома, исследовании физико-химических и механических свойств этих материалов и гальванических композитных покрытий с их участием.

Таким образом, рецензируемую работу, по моему мнению, следовало бы рассматривать не как новое научное направление, а скорее как работу, решающую важную практическую задачу – на основе новых материалов получение новых свойств изделий с гальваническим покрытием.

2. Поскольку рецензируемая диссертация является фактически лишь частью выполненных в СибГИУ обширных исследований по плазмометаллургическому получению микро- и нанопорошков тугоплавких соединений, и часть материалов этих исследований была изложена в ранее защищённых диссертациях, то в ней не все вопросы изложены достаточно полно, что отчасти затрудняет восприятие материала. Так, в разделе 2 изложены результаты исследований по созданию плазмометаллургического реактора. Материалы этого раздела воспринимаются с большим трудом, поскольку в разделе нет даже схемы устройства реактора и технологической схемы комплекса. В диссертации нет описания методики и результатов исследований теплообмена при течении плазменного потока в теплоизолированном канале реактора (с. 64 и 65), а автор ссылается на предшествующие диссертации Л.С. Ширяевой, О.А. Поляха, В.В. Рудневой.

3. При определении уровня мощности промышленного реактора принято, что для эффективной переработки хромсодержащего дисперсного сырья удельная энтальпия плазменного потока на входе в реактор должна составлять 7,5...8,5 МДж/кг (с. 60). Априори эту цифру принимать нельзя, поскольку в реакторе протекают процессы с разными тепловыми эффектами. Необходим расчет теплового баланса конкретного плазмометаллургического процесса с использованием конкретных исходных материалов и получением конкретных продуктов.

4. В разделе 4.1 «Выбор газа–теплоносителя, хром- борсодержащего сырья и восстановителя» приведены характеристики использованных материалов, но и только. Никакого обоснования выбора того или иного материала нет. Далее, для формирования представлений о механизме исследуемых процессов проведен зондовый отбор проб твердых и газообразных продуктов синтеза из различных температурных областей реактора. Методика достаточно сложной зондовой диагностики реактора не описана, дана лишь ссылка на опубликованные с участием автора работы [6 – 9].

Непонятно также, чем обусловлен выбор электролитов для электролитического осаждения боридов и карбидов хрома. Известно, что растворимость этих веществ в электролите зависит не только от pH и температуры, но и размера частиц. Поэтому скорость растворения нанопорошков может значительно превышать таковую для грубозернистых материалов.


5. На страницах 222, 223 и 237 приведены показатели жаростойкости и износостойкости композиционных материалов никель – диборид, никель – карбид хрома достаточно близкие по значениям величин, их характеризующих. Такое подобие свойств разных материалов требует дополнительного объяснения.

Перечисленные замечания не снижают общей положительной оценки работы, выполненной на высоком научном уровне и решающей важную практическую задачу - получение изделий на основе новых материалов с новым высоким уровнем свойств.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа Ноздрин И.В. является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», в которой изложены научные основы и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков боридов и карбидов хрома, а ее автор Ноздрин Игорь Викторович достоин присуждения ученой степени

доктора технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Официальный оппонент
доктор технических наук,
профессор кафедры металлургии
и литейного производства
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский
государственный университет» (НИУ)


В.Е. Роцин
11.01.16

Роцин Василий Ефимович

Служебный адрес: 454080, г. Челябинск, ул. Ленина, д. 76, ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), кафедра металлургии и литейного производства

Телефон: 8 (351) 267-91-61

E-mail: roshchinve@susu.ac.ru



ВЕРНО
Начальник службы
делопроизводства ЮУрГУ
Ч.Е. Циуллина

