

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ
ОРГАНИЗАЦИЙ (ФАНО РОССИИ)
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
**ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им. А.А. Байкова
Российской академии наук
(ИМЕТ РАН)**

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 49
Тел. (499) 135-20-60, 135-86-11; факс: 135-86-80
E-mail: imet@imet.ac.ru http://www.imet.ac.ru
ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702
ИНН/КПП 7736045483/773601001

28.12.2015 № 12202 - 96 - 2171/16

На № _____

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора
по научной работе ИМЕТ РАН
доктор технических наук



Алексей Георгиевич
Колмаков

« _____ »* 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» Российской академии наук на диссертацию Ноздрин Игоря Викторовича «Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома», представленную к защите по специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы на соискание ученой степени доктора технических наук.

Актуальность темы исследования.

Без тугоплавких, сверхтвердых, жаростойких материалов специального назначения, в число которых входят бориды, карбиды и нитриды переходных металлов, невозможно развитие современной цивилизации. Они находят широкое применение в современных технологиях, обеспечивающих работу деталей машин и механизмов в экстремальных условиях. Применение таких материалов в нанодисперсном состоянии обеспечивает достижение качественного скачка потребительских свойств функциональных, конструкционных и композиционных материалов на их основе, что полностью подтверждается опытом работы коллектива Института металлургии и материаловедения имени А.А.Байкова и ряда других организаций. Диссертационная работа И.В. Ноздрин относится к отрасли порошковой металлургии и посвящена разработке и технологическому освоению процессов плазмометаллургического синтеза уникальных по свойствам нанопорошков твердых, износостойких, жаропрочных бор- и углеродсодержащих соединений хрома для создания новых композиционных материалов с повышенным уровнем служебных свойств, что свидетельствует о несомненной актуальности исследований.

Работа выполнялась в рамках государственных и региональных программ «Исследование и освоение процессов плазмометаллургического синтеза

ультрадисперсных систем и формирование на их основе композиционных материалов с новым уровнем служебных свойств»; «Разработка и освоение технологии плазмометаллургического синтеза структурно-размерных аналогов ультрадисперсных алмазов для процессов композиционного электроосаждения»; «Изучение физико-химической природы и условий проявления размерных эффектов в наноматериалах на основе тугоплавких карбидов» в соответствии с перечнем критических технологий Российской Федерации - «Технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов», «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов», приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники Российской Федерации от 2011 г.

Цель и задачи исследований.

Целью настоящей работы являются разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома для создания композиционных материалов на основе никеля и цинка с новым уровнем служебных свойств. Для решения поставленной цели был решен комплекс сложных научных, конструкторских и технологических задач. Проведен анализ современной технологической базы производства и применения высокотемпературных боридов и карбидов хрома и определены приоритетные направления исследований. Создан современный комплекс плазмометаллургического оборудования. Разработаны научные основы и технология плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома, включающие выбор хром-, бор- и углеродсодержащего сырья и его физико-химическую аттестацию, термодинамический и кинетический анализы, оптимизацию процессов боридо- и карбидообразования, описание механизма взаимодействий и построение математических моделей синтеза. Сформировано представление об особенностях физико-химических свойств борида и карбида хрома в наносостоянии. Научно и технологически обоснована возможность высокоэффективного применения борида и карбида хрома в качестве наноразмерных компонентов электроосаждаемых покрытий на основе никеля и цинка. Результаты конструкторских и технологических разработок внедрены в промышленное производство. Поставленные задачи содержат все необходимые этапы научного исследования от формулирования общих идей до успешного практического применения разработок, что свидетельствует о достижении целей исследований и законченном характере работы.

Работа выполнялась с привлечением современных **методов** теоретических и экспериментальных исследований плазмометаллургических процессов, физико-химической аттестации полученных материалов и определения физико-механических свойств композиционных покрытий с наноконпонентами: компьютерного моделирования взаимодействия плазменного и сырьевого потоков, зондовой диагностики реактора и плазменно-сырьевого потока, математического планирования экспериментов, химического и физико-химического анализов, измерения характеристик и свойств гальванических композиционных покрытий.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций обеспечена корректностью постановки задачи, обоснованным введением допущений при теоретическом и экспериментальном исследованиях, применением известных методов моделирования, экспериментального исследования высокотемпературных и высокоскоростных металлургических процессов и статистического анализа, подтверждается качественным и количественным согласованием результатов теоретических исследований с проведенными экспериментальными исследованиями автора, успешной апробацией в промышленных условиях. Сформулированные положения и выводы коррелируют с результатами других исследователей, в том числе сотрудников Института металлургии имени А.А.Байкова.

Полученные результаты могут использоваться в производственных, научно-исследовательских и образовательных организациях, занимающихся исследованием, разработкой, модернизацией процессов и оборудования для получения широкого класса нанодисперсных систем для создания современных конструкционных материалов (ОАО «Сибэлектротерм», ЦНИИ КМ «Прометей», ИМЕТ, МИСИС, СИБГИУ, НПФ «Полимет», НПФ «Инсталь» и др.).

Структура и объем работы.

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

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертантом проведен аналитический обзор современного состояния производства и применения в технологических процессах различного назначения материалов на основе борида и карбида хрома. Особого внимания заслуживает предложенная диссертантом их классификация. Установлены новые перспективы использования данных материалов в паносостоянии: для модифицирования сплавов, композиционного электроосаждения, эффективных технологий поверхностного упрочнения. По результатам анализа сформулированы цели, задачи и направления исследования. Аналитический обзор подтверждает высокую квалификацию и эрудированность диссертанта в области современной порошковой металлургии, умение критически анализировать и систематизировать сведения и данные по исследуемой проблеме.

Во второй главе приведены результаты НИОКР по созданию промышленного плазмометаллургического комплекса и исследования его теплотехнических, технологических и ресурсных характеристик. Критический анализ современных разработок, обследование теплотехнических характеристик различных конструкций плазменных реакторов и вариантов футеровок, большой опыт практической работы в данном направлении позволили предложить оптимальную, по мнению диссертанта, конструкцию. В основе комплекса - трехструйный

прямоточный вертикальный плазменный реактор мощностью 150 кВт, включающий камеру смешения с работающими на азоте и смеси азота с водородом плазмотронами ЭДП-Ю4АМ, установленными под углом 30°, собственно реактор, футерованный гарниссажем из тугоплавких оксидов, и осадительную камеру.

Сформулированные автором положения и выводы являются значительным вкладом в решение вопросов расчета и проектирования современных плазменных реакторов для переработки дисперсного сырья.

В третьей главе изложены разработанные автором научные основы технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома, включающие термодинамический и кинетический анализ исследуемых процессов синтеза. Установлены равновесные условия получения целевых продуктов, а также «квазиравновесные», учитывающие взаимодействие конденсированного хрома с газообразными боро- и циановодородами и обеспечивающие высокие технологические выходы. Приведены результаты макрокинетического исследования процессов испарения различных видов дисперсного хром- и борсодержащего сырья в плазменном реакторе, полученные с помощью усовершенствованной автором математической модели. По результатам термодинамических и кинетических исследований автором обоснована возможность получения борида и карбида хрома в азотной и азотно-водородной плазме из хрома, оксида хрома, хлорида хрома и бора при использовании в качестве карбидизатора - метана.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований свойств сырья, различных технологических вариантов синтеза борида и карбида хрома, особенностей процессов боридо- и карбидообразования, характеристик продуктов синтеза и эволюции их дисперсности в условиях плазменного потока, выбора оптимальных вариантов и параметров синтеза с помощью. Установлено, что для всех вариантов синтеза единственной боридной фазой является диборид CrB_2 , а хром-углеродной - карбонитрид $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$, близкий по структуре и составу к карбиду Cr_3C_2 . Для исследуемых технологических вариантов получены зависимости содержания борида, карбонитрида хрома и их крупности от основных параметров синтеза и подтвержден механизм образования целевых продуктов по схеме «пар - расплав - кристалл» при кристаллизации расплавов хром-бор и хром-углерод, образующихся при борировании бороводородами и науглероживании циановодородом металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров хрома. Разработана обобщенная модель боридо- и карбидообразования при плазменном синтезе, позволяющая рассчитывать параметры эффективной переработки различного дисперсного сырья.

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

особенности высокодисперсного состояния продуктов плазменного синтеза по сравнению с микропорошками - повышенная сорбционная и химическая активность. Определены технологические параметры получения нанодисперсного порошка карбида хрома низкотемпературным отжигом карбонитрида в атмосфере аргона и азота. Разработан способ гидрометаллургического обогащения продуктов плазменного синтеза, обеспечивающий снижение содержания сопутствующих примесей в 3-4 раза.

Шестая глава посвящена вопросам промышленного производства борида, карбонитрида и карбида хрома и применения их в технологии гальванических композиционных покрытий в качестве упрочняющей фазы. Установлено, что наносостояние упрочняющей фазы по сравнению с микропорошками обеспечивает достижение концентрационного и структурного эффектов, проявляющихся в формировании мелкозернистой структуры с равномерным распределением частиц, снижении внутренних напряжений, повышении комплекса триботехнических и антикоррозионных свойств.

В заключении представлены основные выводы по диссертации. В приложении приведены документы, подтверждающие практическое внедрение результатов работы.

Значимость работы для науки состоит в том, что для футерованного канала плазмометаллургического реактора установлены особенности гидродинамики и теплообмена плазменного-сырьевого потоков. Для расчета теплообмена предложены критериальные зависимости, учитывающие реальные условия синтеза. Определены термодинамические и кинетические условия пиролиза углеводородного и газификации бор- и хром содержащего сырья, образования борида и карбида хрома, управления составами газообразных и конденсированных продуктов синтеза. Сформулированы основные требования к хром-, бор-, углеродсодержащему сырью. Установлены закономерности получения в области температур 2000 - 5400 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. 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". Определены кристаллическая структура, фазовый и химический составы, дисперсность и морфология частиц нанопорошков борида, карбида и карбонитрида хрома. Установлены температурно-временные условия превращения карбонитрида хрома в карбид Cr_3C_2 . Получены размерные

зависимости для температуры начала окисления и окисленности нанопорошков при хранении. Определены условия эффективного рафинирования продуктов. Установлены в процессах композиционного никелирования и цинкования условия обеспечения нового качества покрытий и преимущества, достигаемые применением наноразмерных боридов, 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 при одновременном повышении комплекса триботехнических и антикоррозионных свойств по сравнению с использованием микropорошков. Новизна технологических; конструкторских и программных решений защищена патентами и свидетельствами РФ.

Значимость работы для производства состоит в том, что 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 боридов, карбонитрида и карбида хрома, включающая стадии синтеза и рафинирования. Для решения проектно-технологических и научных задач создан комплекс компьютерных программ, обеспечивающих выполнение многовариантных инженерных и исследовательских расчетов параметров эффективного борирования и карбидизации хром содержащего сырья и работы плазменного реактора. На основании результатов исследований процессов композиционного никелирования и цинкования определены оптимальные условия и разработана технологическая документация для применения нанопорошков боридов, карбонитрида и карбида хрома в составе коррозионно- и износостойких гальванических покрытий для упрочнения деталей, инструмента и оснастки. Значительная практическая ценность результатов диссертационной работы подтверждается их внедрением в инновационную деятельность предприятий ООО «Полимет» и ООО «Инсталь», учебный процесс в ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет». Экономическая эффективность от замены синтетических алмазов нанопорошками боридов и карбонитрида хрома при композиционном никелировании и цинковании составляет более 50000 руб/кг.

По представленной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1) При определении технологических вариантов синтеза рассматривалось три вида хромсодержащего сырья и только один борсодержащего – бор аморфный. Возможно, следовало бы рассмотреть использование более доступных соединений бора, например кислородсодержащих.

2) При проведении термодинамических исследований не приведена методика расчетов «квазиравновесного» состояния рассматриваемых систем и выбор соотношения компонентов.

3) Анализ загрязнения продуктов синтеза материалами эрозии электродов

основывается только на расчетных данных. Следовало бы подтвердить полученные результаты результатами качественного анализа.

4) Размер частиц нанодисперсных порошков борида и карбида хрома определялся, в основном, по величине их удельной поверхности. Не ясно, учитывалось ли при этом влияние на данный показатель сопутствующих примесей.

5) Значительный объем работы посвящен карбонитриду хрома. Возможно это следовало отразить в названии работы.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации и носят рекомендательный характер. Основные положения диссертационного исследования достаточно полно опубликованы в журналах, сборниках научных трудов и материалах всероссийских и международных конференций - всего 75 печатных работ, в том числе 22 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 патентов РФ, 2 программы ПЭВМ, 18 работ в материалах всероссийских и международных конференций, 4 монографии, 23 работы в научно-технических изданиях. Разработанные технические решения широко используются на практике, что подтверждается соответствующими актами.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание работы.

Выводы.

Диссертация Ноздрин Игоря Викторовича имеет внутреннее единство и является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены научно обоснованные технические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. На основании вышеизложенного считаем, что работа соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013г., а её автор достоин присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 - порошковая металлургия и композиционные материалы.

Диссертация представлена на ежегодных Рыкалинских чтениях «Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов», а отзыв обсужден и одобрен на открытом научном семинаре при лаборатории «Плазменных процессов в металлургии и обработке материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Протокол семинара №31 от «28» декабря 2015 г.

Заведующий лабораторией
«Плазменные процессы в металлургии
и обработке материалов»,
доктор технических наук, академик РАН

Юрий Владимирович
Цветков

телефон: 8(499) 135-32-18
e-mail: tsvetkov@imet.ac.ru