

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию О.Н. Приписного «Синтез композиционных материалов на основе карбидов хрома с применением предварительной механоактивации», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06- «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Явление активации и синтеза под действием интенсивной механической обработки, обнаруженное более пяти десятилетий тому назад, вызывает большой научный и практический интерес и в настоящее время бурно развивается. Привлекательность методов механического активации (МА) и механохимического синтеза (МС) обусловлена возможностью получения в ряде случаев материалов с хорошими, а иногда и уникальными свойствами. В частности, методом МС можно синтезировать практически при комнатной температуре тугоплавкие карбиды металлов или заметно снизить температуры их термического синтеза за счет МА.

Диссертационная работа О.Н. Приписного посвящена разработке основ применения метода МА для синтеза высших карбидов хрома. Карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  обладает уникальными свойствами, высокой температурой плавления, высокой твердостью и химической стойкостью и применяется для изготовления твердых сплавов, абразивностойких материалов и в ряде других случаях. К сожалению, стандартный промышленный способ получения карбидов хрома трудоемок, синтез происходит при высоких температурах (1400-1800 °C) и требует сложного оборудования. Кроме того, получаемые карбиды не однофазны и содержат низшие карбиды, что ухудшает их свойства. Возможность упростить и облегчить процессы синтеза этого материала и улучшить его свойства, используя методы механической активации, интересны как с теоретической, так и практической точки зрения. В связи с этим тема диссертационной работы О.Н. Приписного, несомненно, является весьма **актуальной**.

Основную **научную новизну и значимость** результатов диссертационной работы О.Н. Приписного можно кратко сформулировать следующим образом.

- 1) Заложены научные основы нового, механохимического метода получения высшего карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , при котором сокращается температура и длительность синтеза и удается синтезировать состав, близкий к стехиометрическому.
- 2) Комплексом современных методов (рентген, электронная микроскопия, калометрия, удельная поверхность, элементный анализ и др.) проанализированы закономерности МА и МС системы  $\text{Cr}/\text{C}$ , а также термического синтеза активированного материала и предложена оптимальная процедура активации для получения конечного продукта.
- 3) Показано, что основным фактором, обуславливающим сравнительно «легкое» протекание синтеза, является формирование субмикронной слоистой структуры металл/углерод, с толщиной слоев 100-300 нм.
- 4) Проанализированы кинетические закономерности механохимического и термического синтеза активированного материала. Соискатель придерживается диффузионного механизма карбидообразования в обоих случаях.

Диссертация состоит из 3 глав, выводов, списка литературы из 73 наименований, содержит 31 таблицу и 10 рисунков, изложена на 98 страницах.

В литературном обзоре диссертации (1 глава) изложены данные о фазовой диаграмме системы  $\text{Cr}/\text{C}$ , термодинамике образования карбидов хрома, способах синтеза карбида хрома и возможностях его применения. Эти разделы составлены достаточно удачно, свидетельствуют о высоком профессионализме автора и его хорошем знакомстве с обширной литературой. В тоже время литературный раздел, посвященный применению механической активации для синтеза карбидов металлов показывает, что автор практически не знаком с литературой в этой области.

Серьезными достоинствами диссертации являются использование в работе широкого набора современных методов исследования (глава 2). Наряду с традиционными методами рентгеноструктурного анализа, дифференциально-термического анализа и электронной микроскопии соискатель использовал

методы определения удельной поверхности, а также примесей кислорода, азота и железа. Следует отметить умение соискателя независимо определять количество общего и свободного углерода. Экспериментальные исследования были дополнены термодинамическими расчетами возможных взаимодействий в системе Cr/C, равновесных фазовых составов и оценками диффузионного пути.

Основные экспериментальные данные изложены в третьей главе диссертации.

1) Наиболее важные экспериментальные результаты, полученные в работе, приведены в разделах 3.1 и 3.2. Методом количественного рентгенофазового анализа, очень удачно дополненного анализом количества свободного и связанного углерода, соискатель проанализировал кинетику MC карбидов хрома. Активированные образцы подвергали высокоскоростному нагреву до 1000 С с регистрацией тепловых эффектов и вновь анализировали фазовый состав. Оказалось, что существует индукционный период (около 30 мин) до появления дифракционных свидетельств образования карбидов механохимическим способом. По мере роста продолжительности активации на стадии индукционного периода температура начала термического синтеза снижается, а глубина термического синтеза увеличивается, однако синтез не протекает полностью. Минимальной температуре начала синтеза и началу полного протекания реакции при прогреве соответствует критическое время МА, когда продукты реакции появляются уже в процессе механической обработки. Дальнейшее увеличение продолжительности активации с накоплением синтезированных карбидов затрудняет процессы термического синтеза и увеличивает температуру начала реакции. Соискатель разумно приписывает эти затруднения образованию на поверхности частиц хрома слоя карбидов, затрудняющих диффузию. Эти эксперименты позволяют выбрать оптимальный режим предварительной МА. Для получения максимального эффекта – полного синтеза карбида при температурах ниже 1000 С - шихту целесообразно активировать с продолжительностью, соответствующей самому началу MC.

2) Для понимания природы рассматриваемого явления наиболее важные результаты получены электронно-микроскопическим методом (раздел 3.6). Диссертант показал, что МА смеси грубодисперсных частиц хрома и сажи

сопровождается формированием слоистой структуры со слоями металла и углерода с постепенно снижающимися размерами прослоек. Критические времена активации соответствуют толщинам прослоек хрома 100-300 нм. Таким образом, один из главных эффектов МА заключается в создании плотного композита из компонентов с очень высокой поверхностью контакта.

3) Оценки длин путей диффузии углерода в хроме, проведенные в разделе 3.3, показали, что критически малые толщины прослоек, образующиеся при МА, обеспечивают диффузионное проникновение компонентов и протекание реакции. Таким образом, реакция протекает в выбранных условиях тогда, когда в результате МА удастся приготовить композит с достаточно малыми прослойками.

4) Одним из побочных эффектов МА оказалось окисление хрома кислородом (иногда и азотом) воздуха при контакте активированного образца с атмосферой. Теоретически возможно протекание реакции оксидов хрома с углеродом с образованием различных карбидов хрома и CO или CO<sub>2</sub>. В разделе 3.4 в результате расчетов по программе ИВТАНТЕРМО соискателем показано, что все эти реакции в рассматриваемом температурном диапазоне термодинамически не выгодны. Наконец, в разделе 3.5 по программе ThermoDyn 3.5 проведен расчет состава равновесных фаз и показано, что в диапазоне температур 300-900 К равновесным является наличие двух соединений хрома – карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (97,7%) и оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,12%), а также свободного углерода C (0,18%), что хорошо совпадает с результатами эксперимента.

## **ЗАМЕЧАНИЯ.**

1. Одним из серьезных недостатков диссертации является практически полное отсутствие в работе первичных экспериментальных данных. Значительная часть работы основана на анализе рентген- дифракционных данных и их изменения в результате механической активации шихты и (или) отжига образца после активации. Однако диссертант умудрился не привести ни одной дифрактограммы в разделе 3.1. (фазовые превращения...) и ни одной первичной ДТА кривой в разделе 3.2 (особенности ДТА анализа). Все данные представлены в виде таблиц. В работе всего 10 рисунков, зато 31 таблица.

Принятая манера изложения материала, с одной стороны, затрудняет оценку достоверности выводов автора, а с другой стороны, обедняет полученный экспериментальный материал. Кроме того, выявление кинетических закономерностей без представления результатов в виде графиков носит черты научного изуверства.

2. Первый вывод работы «выяснен механизм карбидообразования..» сформулирован, по мнению оппонента, не совсем удачно и корректно. Из контекста работы (см. раздел научная новизна) следует, что диссертант считает, что образование карбида хрома протекает по диффузионному механизму, как при прогреве, так и в процессе механической обработки. Нет никакого сомнения, что при прогреве диффузионные процессы играют принципиально важную роль. Для обоснования диффузионного механизма механохимического синтеза карбида хрома соискатель оценивает диффузионный путь, используя формальное время механической активации и температуру 250 С, т.е. фактически предполагая, что это -«средняя» температура барабана. Оппонент, имеющий многолетний опыт в МА, сомневается в реальности такой высокой «средней» температуры. Диссертант мельком упоминает о расчетах этой температуры (разогрев до 250 С за 10 мин помола (стр.65)), однако детальное изложение этих данных отсутствует. Кроме того, помол проводился по 3 минуты с последующим охлаждением, так что даже в рамках неприведенных в работе расчетов средняя температура 250 С никак не получается. Такие разогревы вполне реальны, как локальные «горячие» точки, но тогда надо учитывать время жизни этих горячих точек, а не формальное время механической активации.

3. Результаты анализа ширины дифракционных линий автор суммирует (табл.5 автореферата и табл.16 диссертации) не в 2-х, как обычно, а в 4 величинах  $\langle D \rangle_{vol}$ ,  $\langle D \rangle_{area}$ ,  $\epsilon$  и  $\epsilon_1$ . Что они означают, чем различаются и как используются при анализе данных?

4. Трактовка данных по изменению удельной поверхности при больших временах помола (освобождение частиц сажи) вызывает большие сомнения. Фактически из общей и разумной закономерности (сначала рост удельной поверхности, а потом ее уменьшение) выпадает только одна точка 36 мин (табл.26). Насколько достоверна и воспроизводима эта величина?

5. Соискатель имеет возможность рассчитать количество связанного углерода двумя независимыми способами – из рентгеновских данных и на основании результатов определения общего и свободного углерода. Насколько совпадают или расходятся эти данные?

6. Во втором столбце табл.3 диссертации приведены данные по содержанию фазы хрома по мере увеличения продолжительности активации, полученные, как написано, по отношению **интенсивности** линии хрома к интенсивности линии эталона. Учитывая, что по мере помола линии хрома уширяются, амплитуда линии хрома не в полной мере отражает концентрацию фазы, необходимо анализировать площадь (интегральную интенсивность). Второй вопрос – как согласуются эти данные с приведенными в той же таблице результатами количественного фазового анализа и зачем вообще данные столбца 2 приведены?

7. В отличие от заявленного на стр. 37, результаты опытов с чистым хромом не дают никакой информации о количестве энергии, запасаемой в дефектах кристаллической структуры. Формирование карбидов хрома при прогреве этого образца указывает на загрязнение барабана следами углерода, а тепловые эффекты рис.5 отражают протекание синтеза карбида.

8. Можно высказать несколько замечаний по тексту диссертации и ее оформлению. Диссертация недостаточно четко написана. Во многих случаях не ясно, как получены конкретные экспериментальные данные и что, по мнению автора, из них следует. Есть ошибки в нумерации рисунков, иногда отсутствуют подписи к рисункам. Судя по контексту, рис.7 взят из литературы, однако это не указано в подписи к рисунку. Список подобных замечаний может быть многократно увеличен.

Несмотря на высказанные замечания, диссертационная работа в целом производит благоприятное впечатление. Проведен большой объем экспериментальной работы, получены достоверные систематические данные, обнаружены новые, неожиданные явления. Фактически заложены научные основы нового метода механической активации шихты, существенно облегчающего процесс синтеза высшего карбида хрома. Можно ожидать, что эти возможности получат дальнейшее развитие в практическом применении.

В целом диссертационная работа О.Н. Приписного «Синтез композиционных материалов на основе карбидов хрома с применением предварительной механоактивации», несомненно, удовлетворяет требованиям ВАК к кандидатским диссертациям. Олег Николаевич Приписной заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06- «Порошковая металлургия и композиционные материалы». Автореферат и научные публикации достаточно полно отражают содержание работы.

Диссертация обсуждена на межинститутском механохимическом семинаре в ИХФ РАН 2 июня 2015 г.

Зав. лаб. ФГБУН ИХФ РАН

Докт.хим.наук



Стрелецкий Андрей Николаевич

Зав. лаб. в федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,  
119991, Москва, ул. Косыгина 4.  
телефон (495)939-7200, факс: (495) 651-2191.Email: [icp@chph.ras.ru](mailto:icp@chph.ras.ru)

Контактный телефон и электронный адрес  
494-939-7401, e-mail [str@center.chph.ras.ru](mailto:str@center.chph.ras.ru).

16.11.2015 г.



Собственноручную подпись  
сотрудника Стрелецкого А.Н.  
удостоверяю  
Секретарь

