



Открытое акционерное общество «КОМПОЗИТ»

Пионерская ул., д. 4, г. Королёв, Московская область,
Россия, 141070 Телеграф БЕРЕЗА

тел. (495) 513-2222, 513-2223
канц. 513-2256, факс (495) 516-0617

E-mail: info@kompozit-mv.ru

ОКПО 56897835, ОГРН 1025002043813, ИНН / КПП 5018078448 / 501801001

23.10.2015 г. исх. № 0100-235

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ОАО «Композит»,

доктор технических наук



А. Г. Береснев

2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Приписнова Олега Николаевича

**«Синтез композиционных материалов на основе карбидов хрома с применением
предварительной механоактивации»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность работы.

Порошковая металлургия представляет собой одну из наиболее эффективных технологий получения твердых сплавов и абразивностойких (композиционных) материалов, в которых главными элементами микроструктуры являются металлическая матрица и карбидные фазы, и, в частности, карбиды хрома. Традиционный способ производства карбидов хрома заключается в нагревании смеси порошков оксида хрома с сажей до температур 1400÷1800 С и длительную выдержку (20÷40 часов) при высокой температуре. Известно также, что «активность» порошков при взаимодействии можно существенно увеличить, если подвергнуть

порошки механическому помолу в шаровой мельнице (см., например, Я.Е. Гегузин. Физика спекания. М.: Наука, 1984). Поэтому нам представляется актуальной тема диссертационной работы Приписнова О. Н., которая направлена на развитие научных основ и разработку способа получения высшего карбида хрома Cr_3C_2 с низким потреблением энергии и малым временем синтеза в результате предварительной механоактивации смеси порошков хрома и углерода.

Структура и объём диссертации.

Диссертация Приписнова О.Н. состоит из 3 глав, выводов, списка использованных источников и приложения А. Объём диссертации – 98 страниц, 31 таблица и 10 рисунков. Список использованной литературы содержит 73 наименования.

В первой главе (аналитический обзор литературы) описаны способы получения карбидов хрома, их применение. Отмечено, что наиболее распространенный способ получения карбидов хрома – взаимодействие оксида с сажей. Этот метод, а также получение карбидов хрома из элементов, требуют нагревания до высоких температур $1400\div 1800^\circ\text{C}$, длительной выдержки и сложного аппаратного оформления.

Отмечено, что высший карбид хрома Cr_3C_2 обладает высокой температурой плавления, твердостью, сохраняющейся при высоких температурах, высокой химической стойкостью по отношению к различным химическим реагентам, стойкостью против окисления, и применяется для изготовления твердых сплавов и абразивностойких материалов.

Карбиды Cr_3C_2 и Cr_7C_3 применяются как катализаторы в процессах органического синтеза, используются для изготовления фильтров, деталей насосов, сопел для подачи агрессивных жидкостей и газов.

Имея металлический характер проводимости и малый температурный коэффициент электросопротивления, карбид хрома Cr_{23}C_6 применяется в качестве компонента постоянных низкоомных сопротивлений, работающих при температурах $300\div 400^\circ\text{C}$ с максимальными значениями сопротивления $5\div 50$ ом.

На основе литературных данных показана перспективность использования предварительной механоактивации для синтеза карбидов металлов, обоснованы и сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводятся марки исходных материалов (порошков хрома и углерода) и описание методик экспериментов и использованного оборудования. Для исследования влияние длительности механоактивации на процессы структуро- и фазообразования, на величину удельной поверхности и тепловыделение смеси Cr-C в процессе механосинтеза и последующего нагрева активированной смеси автором были применены различные современные экспериментальные методы исследования, например, сканирующая электронная микроскопия,

рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности методом БЭТ, дифференциально-термический анализ (ДТА).

В третьей главе представлены результаты исследования фазовых и структурных превращений при механоактивации и отжиге смеси Cr-C. Изучено влияние продолжительности механоактивации от 9 до 43 мин смеси Cr-C при соотношении Cr:C=6,52 по массе при соотношениях шары: материал (ш:м) 20:1 и 40:1 на удельную поверхность, энергию открытой поверхности, размер и структуру частиц. Определена температура начала взаимодействия Cr с C после механообработки и высокоскоростной термообработки до 1000°C. Оценена длина диффузионного пути углерода в хроме при механоактивации и высокоскоростной термообработке до 1000°C, а также тепловые эффекты экзотермических реакций.

Автором представлены результаты экспериментов по определению оптимального времени механоактивации для способа получения высшего карбида хрома Cr₃C₂ стехиометрического состава со снижением температуры и времени синтеза.

Установлены особенности механохимического и высокотемпературного, после механообработки, синтеза смеси Cr-C в зависимости от длительности механоактивации.

С помощью электронномикроскопических снимков обнаружена слоистая структура, состоящая из чередующихся слоев белых частиц хрома и более серых (в зависимости от содержания в них углерода) разнотипных карбидов вплоть до черных прослоек остаточной сажи. Толщины прослоек различных компонентов в слоистой структуре составляет 100-300нм.

В заключении сформулированы общие выводы по работе.

Научная новизна исследования и полученных результатов.

Отметим несколько новых научных результатов, полученных в обсуждаемой работе и имеющих важное значение. Во-первых, автором проведено оригинальное и систематическое исследование структуры порошков-конгломератов на разных стадиях помола в шаровой мельнице и обнаружены слоистые структуры, состоящие из чередующихся слоев хрома, остаточной сажи и разнотипных карбидов хрома. Показано, что формирование слоистой структуры оказывает существенное влияние на кинетику процесса синтеза карбидов как непосредственно при механосинтезе, так и при последующем нагреве.

Во-вторых, изучено влияние технологических факторов помола в планетарной центробежной мельнице (продолжительности механоактивации от 9 до 43 минут смеси Cr-C при соотношении Cr:C=6,52 по массе при соотношениях шары: материал (ш:м) 20:1 и 40:1) на удельную поверхность, энергию открытой поверхности, размер и структуру частиц. Полученные значения параметров могут быть использованы при промышленном освоении технологии производства порошков карбидов хрома.

В-третьих, проведены оценки запасаемой энергии при помоле чистого хрома в планетарной центробежной мельнице; максимальная запасаемая энергия составляет около 1 кДж/моль, что характерно для металлов. В графите при удельной поверхности 500 м²/г запасается до 30 кДж/моль. Предполагается, что при помоле смесей хрома и графита большая энергия может выделяться лишь в процессе химического взаимодействия хрома с углеродом с образованием карбидов хрома, а не за счет накопления дефектов решетки.

Обоснованность и достоверность основных положений и результатов диссертации не вызывают сомнений и подтверждаются использованием современных методов проведения экспериментов и расчетов, основанных на хорошем понимании физики диффузионных процессов в гетерогенной структуре сплавов.

Практическая значимость работы.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке опытной технологии порошковой металлургии для синтеза высшего карбида хрома Cr₃C₂ и успешном полупромышленном опробовании его в качестве покрытия, нанесенного электроискровым методом, с применением предварительной механоактивации смеси порошков хрома с углеродом и последующей высокотемпературной обработкой, с целью повышения срока службы поверхностного слоя трубы сливного устройства ковша.

На способ получения высшего карбида хрома Cr₃C₂ на основе предварительной механоактивации смеси порошков хрома с углеродом и последующего высокотемпературного нагрева получен патент Российской Федерации.

Результаты данной работы представляют интерес для сотрудников предприятий, специализирующихся на разработке технологий порошковой металлургии и производстве из порошков композиционных материалов, особенно с применением карбидов хрома: ОАО «Композит», ВИАМ, ПАО «Тулачермет», ООО «Нигматек», ООО «Редметурал», ООО «Стратегические металлы», а также в вузах при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 150400 «Металлургия» и 150100 «Материаловедение и технологии материалов».

Диссертационная записка и автореферат в целом **оформлены** в соответствии с действующими требованиями. Автореферат и публикации в реферируемых технических изданиях полностью **отражают содержание** диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе.

1. Название диссертационной работы соискателя «Синтез *композиционных материалов* на основе карбидов хрома с применением предварительной механоактивации» (выделено курсивом нами) не вполне соответствует содержанию работы. На наш взгляд, более

приемлемым было бы название типа «Синтез порошков карбидов хрома с применением предварительной механоактивации». Слоистая структура, которую наблюдал автор при помоле смеси порошков металлического хрома и графита, возможно, и является прообразом будущего композиционного материала, но только не в рамках представленной к защите работы.

2. Некоторые особенности методологии проведения оценок диффузионных характеристик в «механоактивированных» объектах вызывают у нас возражения. Например, для оценки диффузионного пути углерода в хrome, стр. 51 диссертационной записки, использованы «равновесные» (табличные, полученные на тщательно подготовленных, отожженных объектах) значения энергии активации диффузии и предэкспоненциального множителя. Далее аналогичный подход использован при оценке диффузионной проницаемости дефектов – дислокаций и границ зерен, стр. 52-54. Однако известно, что при пластической деформации дефекты могут переходить в «неравновесное» состояние, и их диффузионная проницаемость может возрасти на порядки величины (см., например L. Kornelyuk et al. Enhancement of diffusion in deformation-induced non-equilibrium grain boundaries. Phil. Mag. 1998, v.77, No 2, p. 465-474). При механоактивации порошков в работе автора деформационные условия были еще более жесткими, чем в указанной нами работе, и этот фактор необходимо было учитывать при проведении диффузионных оценок.

3. По тексту диссертации можно так же сделать ряд мелких замечаний, которые особенно проявились на стр. 18:

- в методике экспериментов не приведены химический анализ и гранулометрический состав исходных порошков хрома и углерода;

- в описании исследования механического активирования исходной шихты не ясно, имелось ли водоохлаждение барабанов мельницы при проведении механоактивации.

- Непонятно, каким образом был выбран режим центробежного ускорения по оси барабана – 25g и почему этот режим не варьировался.

Заключение.

В целом диссертационная работа Приписнова О.Н. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научно-техническом уровне. Отмеченные недостатки не меняют положительную оценку и научно-практическую значимость результатов, полученных Приписновым О.Н.

Таким образом, диссертационная работа отвечает предъявляемым к диссертациям критериям, установленным в п. 9 «Положения» о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и соответствует

специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы», а ее автор Приписнов О.Н. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук.

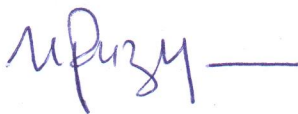
Диссертационная работа Приписнова О.Н. была заслушана и обсуждена на заседании НТС ОАО «Композит» 10 ноября 2015 года (протокол №3 от 10.10.2015г.). Текст отзыва ведущей организации утвержден единогласно.

Директор института новых металлургических
технологий ОАО «Композит»



В.Н. Бутрим

Ученый секретарь НТС
ОАО «Композит», доктор
физ.-мат. наук, профессор



И.М. Разумовский

Бутрим Виктор Николаевич

Должность: директор института новых металлургических технологий ОАО «Композит»

Адрес ОАО «Композит»: Пионерская ул., д. 4, г. Королев, Московская область, Россия, 141070

Рабочий телефон: (495) 513-22-11

Адрес рабочей электронной почты: info@kompozit-mv.ru

Разумовский Игорь Михайлович

Должность: Главный научный сотрудник – секретарь НТС

Адрес ОАО «Композит»: Пионерская ул., д. 4, г. Королев, Московская область, Россия, 141070

Рабочий телефон: (495) 513-21-24

Адрес рабочей электронной почты: info@kompozit-mv.ru

Подписи Бутрима В.Н. и Разумовского И.М. заверяю.

Начальник отдела кадров



И.Н. Калистая