

«УТВЕРЖДАЮ»

ВРИО директора ИСМАН

д.т.н., профессор,

член-корреспондент РАН

М.И. Алымов

2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Нгуена Ван Миня «Разработка эффективных способов получения нанопорошков триады железа водородным восстановлением из оксидных соединений в вихревом поле и тонких слоях», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

Применение нанопорошков Fe, Ni и Co в качестве модифицирующих добавок позволяет значительно повысить механические, каталитические, магнитные и др. свойства материалов. Кроме того, наличие в системе нанодисперсной фазы в ряде случаев способствует интенсификации процессов спекания, плавления, горения и т. д.

Следует отметить, что широкое применение нанопорошков сдерживается их высокой стоимостью и отсутствием продуктов с заданными свойствами и характеристиками. Поэтому весьма актуальной и важной является задача исследования процессов эффективного получения нанопорошков металлов новыми дешевыми и производительными методами с возможностью регулирования их свойств. Кроме того, необходимо иметь в виду, что практическое использование нанопорошков наталкивается на серьезные проблемы, связанные с трудностью достижения их гомогенного распределения в объеме модифицируемого материала, поэтому поиск специальных эффективных способов гомогенизации полидисперсных порошковых систем представляет актуальную научно-техническую задачу.

Учитывая вышеизложенное, диссертационную работу Нгуена В.М., посвященную разработке новых эффективных способов получения нанопорошков Fe, Ni и Co (с точки зрения производительности и характеристик полученных продуктов) водородным восстановлением из соответствующих оксидных соединений в вихревом поле и тонких слоях, следует считать весьма **актуальной как в научном, так и в прикладном аспектах.**

Научная новизна работы определяется тем, что автором впервые определены условия получения нанопорошков металлов Fe, Ni и Co водородным восстановлением в тонких слоях с учетом изменений характера процессов диффузионного массопереноса при изменении дисперсности наночастиц, а также экспериментально показано, что переход частиц оксидов металлов в наноразмерную область приводит к изменению механизма

кинетических закономерностей газофазного восстановления вследствие агрегирования наночастиц и присутствия наноразмерных пор в порошковой системе. Предложен механизм восстановления оксидных наночастиц в условиях тонких слоев, и разработана модель кинетики процессов их восстановления с учетом образования ламинарного пограничного слоя с равновесным содержанием газовой смеси H_2/H_2O на поверхности частиц. Разработаны и обоснованы условия ускорения восстановления нанопорошков оксидных соединений Fe, Ni и Co путем энерго-механической обработки образцов во вращающемся электромагнитном поле, которая позволила интенсифицировать процесс восстановления в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями. Установлено явление замедления процессов восстановления нанопорошков оксидных соединений триады железа водородом в неподвижном слое при наложении электромагнитного поля, что приводит к формированию более мелкодисперсных наночастиц металлов по сравнению со случаем восстановления в слое без наложения поля.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что результаты, полученные в диссертационной работе, представляют практический интерес с точки зрения возможности их использования в различных областях современной техники и промышленности, в том числе в металлургии. Автором был разработан новый высокопроизводительный способ непрерывного получения нанопорошков ферромагнитных металлов триады железа водородным восстановлением в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана. Полученные нанопорошки металлов при этом можно использовать в качестве модифицирующих добавок для интенсификации процессов спекания материалов на основе железа и вольфрама и улучшения свойств спеченных продуктов.

Результаты диссертационных исследований были апробированы ООО Научно-производственной фирмой «Материалы-К» и НАО КазННТУ им. К.И. Сатпаева. Показано, что полученные по разработанной методике нанопорошки имеют высокий потенциал и перспективы практического применения.

Диссертационная работа построена традиционным образом и включает введение, обзор литературы, пять глав, содержащие полученные экспериментальные результаты и их обсуждение, выводы, список цитируемой литературы из 164 наименований и два приложения. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка, 23 таблицы, 72 формулы.

Во введении диссертации обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулирована цель, и поставлены задачи исследования, а также приведены научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации автором представлен аналитический обзор литературы по методам получения наноматериалов и кинетическим закономерностям процессов газофазного восстановления оксидных соединений. Рассмотрены преимущества и

недостатки существующих аппаратурных конструкций для получения нанопорошков металлов газофазным восстановлением. Приведены основные свойства и области практического применения нанопорошков металлов триады железа, обоснована возможность использования их в качестве добавок-модификаторов для улучшения свойств материалов и проведения процессов, при этом отмечены трудности наномодифицирования материалов вследствие трудности достижения равномерного распределения наночастиц в объеме более грубодисперсных частиц и отсутствие эффективных методов активации и гомогенизации полидисперсных порошковых систем. В заключении по главе сделан вывод о необходимости проведения более глубоких исследований механизма и кинетики газофазного восстановления наноразмерных оксидов металлов, а также разработки эффективных способов получения нанопорошков металлов триады железа. Обзор дает объективную картину современного состояния в рассматриваемой области исследования, написан грамотным языком и читается с интересом.

Во второй главе описаны методы и оборудование, использованные в работе, и проведено приготовление исходных материалов для получения нанопорошков металлов триады железа. Модернизирована экспериментальная установка УАП-3 для изучения кинетики восстановления оксидных соединений металлов и обработки порошковых шихт в условиях наложения электромагнитного поля и создания вихревого слоя, вызванного вращением рабочих ферромагнитных тел. Проведены предварительные эксперименты, осуществлен анализ выбранных в работе методик и аппаратурного обеспечения для выполнения поставленных задач исследования. Спроектирована установка с вертикальной печью для получения нанопорошков металлов восстановлением из оксидных соединений. Методом химического осаждения были приготовлены гидроксидные прекурсоры для получения нанопорошков оксидов металлов триады железа. С помощью различных методов были установлены основные характеристики полученных продуктов – оксидных соединений для дальнейшего исследования.

Полученные результаты и их обсуждение составляют содержание третьей, четвертой, пятой и шестой глав диссертации. В третьей главе представлены результаты исследования кинетики процессов водородного восстановления оксидов металлов триады железа в различных условиях в реакторе модернизированного аппарата вихревого слоя. Установлено явление снижения скорости восстановления оксидов NiO , Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ водородом в неподвижном слое порошков при наложении электромагнитного поля. Показано, что уменьшение размера оксидных частиц не приводит к значительному повышению скорости восстановления. Использование энерго-механической обработки в вихревом слое ферромагнитных частиц позволяет ускорить процесс восстановления нанопорошков оксидов металлов до 5 раз по сравнению со случаем восстановления в неподвижных слоях и делает его интенсивным даже при пониженных температурах.

В четвертой главе диссертации представлены результаты изучения механизма и кинетических закономерностей процессов получения нанопорошков металлов триады железа водородным восстановлением из оксидных соединений в тонких слоях с использованием установки вертикальной печи и магнитного барабана. Установлена особенность зависимости времени восстановления нанопорошков оксидов металлов от толщины слоя насыпки порошка с учетом изменений характера диффузионных процессов при изменении дисперсности частиц. Отмечено, что восстановление порошков за пределами тонких слоев приводит к широкому распределению частиц по размерам вследствие протекания слоевого восстановления. Показано, что преимуществом вертикальной печи является увеличенная производительность благодаря высокой эффективности использования пространства внутри рабочей зоны. Недостаток метода заключается в необходимости прерывания процессов для сбора продуктов и смены исходных порошков. Проведено исследование кинетики восстановления нанопорошков оксидов металлов триады железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана и свойств полученных продуктов, при этом установлено значительное повышение скорости восстановления (константы скорости восстановления на порядок выше, чем в условиях вихревого и неподвижных слоев ($\delta > 1$ мм)). Установлена высокая дисперсность продуктов восстановления, рассмотрена эволюция процесса формирования наночастиц в ходе восстановления оксидных образцов на поверхности магнитного барабана в зависимости от степени превращения.

В пятой главе построена модель механизма и кинетики процессов восстановления наноразмерных частиц оксидных соединений в тонких слоях, проведена разработка способа непрерывного производства нанопорошков ферромагнитных металлов с высокой производительностью на поверхности вращающегося магнитного барабана. Подтверждено, что метод, использовавшийся для описания кинетики газофазного восстановления сравнительно крупных беспористых частиц оксидного материала, неприменим для наноразмерных пористых систем. Обосновано, что скорость восстановления наночастиц оксидов металлов в тонких слоях определяется только скоростями молекулярной диффузии газообразных веществ, восстановления через ламинарный пограничный слой газовой смеси и кнудсеновской диффузии по наноразмерным порам.

В шестой главе приведены результаты исследования влияния наномодифицирования и энерго-механической обработки порошковых материалов на основе W и Fe в вихревом слое на процесс их спекания и свойства полученных спеченных образцов. Автором подтвержден положительный эффект применения полученных нанопорошков металлов триады железа в качестве добавок-модификаторов в сочетании с использованием энерго-механической обработки порошковых шихт в вихревом слое ферромагнитных тел.

В целом диссертационная работа Нгуена В.М. является законченным комплексом исследований, представляющим теоретический интерес и практическое значение, и вносит

достаточный вклад в материаловедение и нанотехнологии. В диссертации решена важная научная задача, а именно, обоснован механизм восстановления наноразмерных оксидных материалов в условиях тонких слоев порошка, и разработана модель кинетики процессов их восстановления. В работе также разработан вариант конструкции установки с вращающимся магнитным барабаном, позволяющей проводить производство нанопорошков металлов триады железа с высокой производительностью в непрерывном режиме.

Оценка достоверности результатов диссертационной работы Нгуена В.М. определяется значительным объемом экспериментов и применением аттестованных методов исследований и современного высокоточного оборудования, а также сопоставлением полученных результатов с работами других авторов. Теоретическая часть построена на известных, проверяемых данных в области исследования процессов газофазного восстановления оксидных материалов, которые были проанализированы в обзоре литературы.

Однако работа не лишена недостатков. Имеются следующие замечания:

1. Название работы «Разработка эффективных способов получения нанопорошков триады железа водородным восстановлением из оксидных соединений в вихревом поле и тонких слоях». Однако в работе не четко обоснована эффективность различных способов исполнения восстановления.

2. В разработанной модели вводится эмпирический коэффициент, что ограничивает универсальность её применения.

3. В работе отсутствуют количественные характеристики ламинарного пограничного слоя, которые влияют на процесс восстановления.

4. Не проведено исследование влияния эффекта энерго-механических воздействий на процессы спекания порошковых материалов на основе W и Fe и свойства спеченных продуктов в зависимости от времени обработки. При исследовании наномодифицирования порошков W и Fe при искро-плазменном спекании было бы хорошо, если бы проводили сравнение эффекта модифицирования наночастицами со случаем добавления микронных частиц.

5. Применение модели восстановления Мак-Кевана целесообразно для достаточно крупных частиц, для чего она и разработана. Применение этой модели для наночастиц имеет условный характер и только в некоторых частных случаях.

Сделанные замечания ни в коей мере не уменьшают высокой оценки проведенных исследований и не снижают принципиальной ценности результатов работы. Текст диссертации изложен в надлежащем стиле и оформлен в соответствии с установленными требованиями. Изложенные в диссертационной работе материалы свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации соискателя. Сделанные выводы достаточно аргументированы, в полной мере отражают полученные экспериментальные данные и их обсуждение, находятся в соответствии с существующими теоретическими представлениями

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 10 научных статей в рецензируемых изданиях, из которых 7 работ в ведущих журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Scopus и WoS, 10 тезисов и докладов в сборниках научных материалов Международных и Российских конференций.

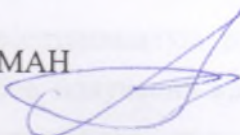
Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть **рекомендованы к использованию** в научно-исследовательских и технологических организациях, ведущих работы по производству нанопорошков ферромагнитных металлов железа, никеля и кобальта для новых технологий и процессов в различных отраслях промышленности, в частности в металлургии. Кроме того, полученные экспериментальные результаты и теоретические положения также могут быть применены в качестве учебных материалов в курсах лекций по материаловедению и наноматериалам.

По актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, а также по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа Нгуена В.М. «Разработка эффективных способов получения нанопорошков триады железа водородным восстановлением из оксидных соединений в вихревом поле и тонких слоях» полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9 –14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), соответствует паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия). Ее автор Нгуен Ван Минь заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия).

Основные результаты диссертационной работы опробованы на научных конференциях и достаточно полно представлены в периодической печати. Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основные положения диссертации.

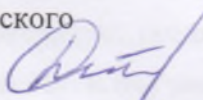
Диссертация Нгуена В.М. заслушана и обсуждена на заседании научного семинара ИСМАН, протокол № 3 от 17 апреля 2018 г.

Председатель Научного семинара ИСМАН
д.т.н, чл.-корр. РАН



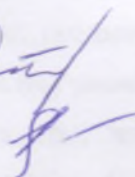
Михаил Иванович Алымов

Рецензент, г.н.с. Лаборатории пластического
деформирования материалов, д.ф.-м.н.



Александр Моисеевич Столин

Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н.



Ольга Константиновна Камынина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)
Академика Осипяна ул., д. 8, г. Черноголовка, 142432. Тел. 8 496 524 63 76.
Факс 8 496 524 62 55, E-mail: isman@ism.ac.ru