

_____ 20 № _____
на Ваш _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Государственный научно-
исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности
«Гиредмет»



Маянов Е.П.
« 30 » _____ 2018 г.
М.П. _____

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Конюхова Юрия Владимировича

«Разработка научно-технологических основ получения нанопорошков из
техногенного сырья и модифицирования материалов с применением
энергомеханической обработки»,

представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по
специальности 05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)»

Диссертация Ю.В. Конюхова посвящена разработке новых способов
получения нанопорошков металлургического назначения из техногенного сырья
сложного состава и технологических условий модифицирования порошковых
материалов наночастицами с использованием энергомеханических воздействий.

Актуальность

В настоящее время разработаны технологии получения наиболее востребованных нанопорошков металлов на уровне научно-исследовательских проектов; используя небольшие лабораторные установки, различные исследовательские организации и инновационные предприятия могут обеспечить рынок только небольшими партиями нанопорошков металлов. Несмотря на большую номенклатуру и обилие способов синтеза нанопорошков металлургического назначения, описанных в научной и патентной литературе, получение их в промышленном масштабе до сих пор не реализовано, поэтому комплексные исследования, создающие теоретические основы для организации промышленного производства нанопорошков, а также разработка технологий и принципиальных схем высокопроизводительных установок для получения нанопорошков являются актуальными. Решаемый в данной работе круг задач во многом определен повышенным интересом к использованию для производства нанопорошковых материалов из ценных компонентов техногенного сырья. Автором диссертации поставлены и решены следующие задачи: разработка условий, обеспечивающих максимальное выделение целевого компонента из техногенного сырья (отвалов после переработки вольфрамовых руд, отходов заточки твердосплавного инструмента, отработанных катализаторов нефтехимической промышленности, железосодержащих отходов после извлечения цветных металлов и прокатной окалины); проведение исследования кинетики восстановления оксидов металлов в условиях наложения магнитного поля и энергомеханической обработки; разработка конструкции модуля для восстановления в непрерывном режиме нанодисперсных оксидов металлов на поверхности магнитного барабана; разработка установки на базе аппарата вихревого слоя и эффективных методик модифицирования микронных порошков металлов и оксидов наночастицами; исследование влияния модифицирования исходных компонентов в вихревом магнитном поле на свойства спеченных изделий на основе железа и вольфрама, прочность и термостойкость огнеупорных бетонов.

Научная новизна

В работе Конюхова Ю.В. впервые сформулирован научно-технологический подход к организации промышленного производства нанопорошков из техногенного сырья. В частности, разработаны технологические схемы получения освобожденных от примесей наноразмерных порошков железа, молибдена и вольфрама химико-металлургическим методом. Выявлено влияние поверхностно активных веществ и комплексообразователей (додецилсульфат натрия, цетилпиридиния хлорид, этиловый спирт, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) на морфологию нанопорошков. Показано, что

применение сурфактантов позволяет увеличить удельную поверхность порошков в 2-3 раза.

В диссертации впервые установлены кинетические закономерности восстановления наноразмерных оксидов железа, никеля и кобальта водородом в слоях различной толщины, в магнитном поле и в условиях энергомеханической обработки. При этом определены оптимальные условия (толщина слоя, режим обработки), позволяющие увеличить скорость восстановления нанопорошков оксидов железа, никеля и кобальта с сохранением дисперсности и узкого распределения частиц конечного продукта по размеру. На базе проведенных исследований создана и подтверждена на практике эмпирическая модель механизма и кинетики процесса восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов, позволяющая рассчитать время их восстановления водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа практически отсутствует.

Разработана конструкция модуля для восстановления нанопорошков группы железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана непрерывного действия производительностью 16,1 г/ч для печи размера 40×330 мм с возможностью масштабирования путем совмещения нескольких модулей в одной установке. В рамках исследования впервые сконструирована установка (ABC-80) на основе аппарата вихревого слоя и определены режимы ее работы, позволяющие равномерно распределять наночастицы в смесях металлических и оксидных частиц микронного размера с производительностью обработки до 80 кубометров модифицируемого материала за смену.

В работе впервые установлены механизмы влияния нанодисперсных добавок на функциональные свойства изделий (плотность, твердость, прочность на изгиб и др.), полученных из модифицированных материалов.

Новизна научных результатов, представленных в диссертации обоснована и подтверждена целым рядом научных докладов на научно-практических конференциях и публикаций в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК. По материалам диссертации опубликовано 50 печатных работ, в том числе 15 в рецензируемых журналах из перечня рекомендованных ВАК РФ, 13 – в журналах, входящих в международные базы данных WoS и Scopus, 5 – в сборниках материалов конференций.

Достоверность

Все существенные результаты, полученные автором, прошли экспериментальную проверку с привлечением набора современных методов исследования, таких как термогравиметрия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дилатометрия и др., испытанием механических и эксплуатационных свойств изделий. Основные результаты, на которых базируются положения, выносимые на защиту подтверждены

патентом, свидетельством о регистрации ноу-хау и актами испытаний, а также проведенным сравнением полученных результатов с мировыми аналогами.

Значимость работы

Выводы и положения, выносимые на защиту, а также полученные автором результаты имеют как теоретический, так и прикладной характер. Важным является обоснование технологической возможности выделения металлов из техногенного сырья. В частности, вольфрама из отвалов Тырныаузского ГОК и пыли, образующейся при заточке твердосплавного инструмента; молибдена из отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70; железа из отходов индийского горно-обогатительного производства и железной прокатной окалины (Казахстан). Исследования кинетических закономерностей процессов восстановления проведены также для кобальта и никеля. Прделанная автором работа является востребованной в области изучения способов промышленного получения наноматериалов и значимой для развития металлургической отрасли в целом.

Оценка содержания диссертации

Диссертация изложена на 303 стр., состоит из введения, 7 глав, включающих 61 таблицу и 149 рисунков, выводов, библиографического списка из 319 наименований и 3 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. В первой главе проведен анализ текущего состояния научных исследований по проблеме промышленного получения и применения нанопорошков, в том числе описаны перспективы для дальнейшего применения.

Во второй главе представлены результаты по разработке способов регулирования свойств нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом. Изучены параметры для регулирования свойств нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом, обеспечивающие получение продукта с заданной дисперсностью, морфологией и фазовым составом из сырья различной природы: солей, техногенных отходов, железорудных материалов и окалины

В третьей главе представлены теоретические основы восстановления нанодисперсных оксидов в тонких слоях. Разработана эмпирическая модель механизма и кинетики процесса восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов, позволяющая рассчитать время их восстановления водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа практически отсутствует.

В четвертой главе описаны процессы получения нанопорошков вольфрама, молибдена и железа из техногенного сырья. Глава 5 посвящена разработке модулей для восстановления нанопорошков в тонких слоях на поверхности магнитного барабана и проведения наномодифицирования.

В шестой главе приведено исследование влияния наномодифицирования исходных оксидных и металлических смесей на свойства конечных изделий.

Установлено, что модифицирование наночастицами микронных порошков железа и вольфрама в установке ABC-80 позволяет снизить температуру их спекания на 100 и 200 °С соответственно и увеличить максимальную относительную плотность спеченных образцов вольфрама до 98,3 % при введении 0,5 % (по массе) нанопорошка никеля. Проведена оценка эффективности применения энергомеханического воздействия для блоков из огнеупорного муллитокорундового бетона, в состав которого вводили наноразмерный оксид кремния (0,04 %, масс.) на ПАО «Северсталь». Блоки использовались в качестве опор для стальной заготовки выкатной телеги методической нагревательной печи листопрокатного цеха, осуществляющей нагрев заготовок. Показано, что средний срок эксплуатации огнеупорных изделий, изготовленных из модифицированных материалов, на 20 % выше, чем у образцов, полученных по традиционной технологии. По результатам работы получен патент РФ.

В седьмой главе представлены результаты применения полученных результатов на практике. Показана возможность использования нанопорошков железа для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов (свинца, меди и цинка). Исследования проводили в том числе для воды, вышедшей из системы газоочистки доменного цеха металлургического комбината ПАО «Северсталь». Установлено, что применение наночастиц железа для очистки сточных вод в несколько раз эффективнее распространенных на настоящий момент сорбентов (природных сорбентов (шунгит, глауконит), искусственного активированного кокосового угля).

Практическая значимость представленных в диссертации исследований подтверждена демонстрацией возможности применения получаемого продукта в реальных секторах экономики: Получена модифицированная наночастицами кобальта партия порошка марки LPW CoCr-ААНТ CoCr, из которой была выделена фракция 30-40 мкм, необходимая для 3D-печати. Из модифицированного порошка с использованием установки для производства изделий методом RSLM изготовлена опытная партия зубных коронок, которые имеют более высокую плотность по сравнению с изделиями, изготовленными из того же материала без модифицирования. По результатам испытаний составлен акт.

В настоящий момент осуществляется продажа небольших партий нанопорошков железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама, полученных по разработанной технологии фирмой ООО «Функциональные наноматериалы», созданной в соответствии с ФЗ № 217 на базе НИТУ «МИСиС» г. Москва.

В приложениях представлены копии патента, свидетельства ноу-хау и актов испытания.

Автореферат в полной мере отражает содержание работы, ее актуальность, практическую значимость, новизну и другие значимые моменты. Основные результаты выносимые на защиту опубликованы в печати.

При знакомстве с текстом диссертации и автореферата возникли следующие **замечания.**

1. В главе 3 диссертации приведены результаты теоретического моделирования процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов. При этом методика расчёта теоретических данных для восстановления кобальта, никеля и железа водородом из оксидов не представлена. Не приведены также сами расчётные параметры уравнения (3.11).

2. В тексте диссертации и автореферата неоднократно подчеркивается, что предлагаемые подходы позволяют получать чистые порошки. При этом не оговаривается, о какой степени чистоты идет речь. Более того, в работе не проводится анализ химического состава продуктов методами, позволяющими оценивать содержание примесей на уровне ниже 0,01 %.

3. Большая часть исследований в диссертации выполнена для металлов. При этом апробация результатов проводится в том числе для бетонов с частицами оксида кремния. Непонятно, как применимы установленные в работе закономерности к материалу принципиально другой природы.

Перечисленные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации в целом и, скорее, являются пожеланиями соискателю ученой степени на будущее.

В целом, диссертация Конюхова Юрия Владимировича является **научно-квалификационной работой, в которой комплекс выполненных автором исследований можно квалифицировать как решение актуальной научной проблемы в области технологии и металлургии нанопорошков из техногенного сырья, имеющей важное хозяйственное значение - разработан комплекс приемов, позволяющих получать нанопорошки металлургического назначения из**

техногенного сырья сложного состава и модифицирования порошковых материалов наночастицами с использованием энергомеханических воздействий

Выполненное Конюховым Ю.В. исследование соответствует паспорту специальности 05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)» по формуле и областям исследований.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертация соответствует критериям, установленным п.9 и п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор Конюхов Ю.В. достоин присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)».

Отзыв рассмотрен и обсужден на заседании Научно-технического совета Metallургия, материаловедение и технология редких и благородных металлов. Технологическая минералогия и обогащение (Протокол № 1-18 от 30 мая 2018г.).

Председатель заседания, к.х.н.

Секретарь заседания, к.т.н.

Гасанов А.А.

Юрасова О.В.