

На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Нгуен Ван Минь', written in a cursive style with a large initial 'Н'.

Нгуен Ван Минь

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОПОРОШКОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДНЫМ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВИХРЕВОМ
ПОЛЕ И ТОНКИХ СЛОЯХ**

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2018

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

Конюхов Юрий Владимирович

кандидат технических наук,
доцент ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»

Официальные оппоненты:

Фолманис Гундар Эдуардович

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук
(ИМЕТ РАН)

Патрикеев Лев Николаевич

кандидат технических наук, вице-президент и Почетный
член Нанотехнологического Общества России,
профессор ФГАОУ ВО Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(НИЯУ «МИФИ»)

Ведущая организация:

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Защита диссертации состоится «17» мая 2018 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 НИТУ «МИСиС» по адресу: 110949, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://misis.ru/science/dissertations/2018/3376/>

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», Ученый совет.

Автореферат разослан «___» марта 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.А. Гладкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Нанопорошки (НП) металлов триады железа (Ni, Co, Fe) прочно вошли в практику использования во многих областях науки, техники и промышленности. Среди методов получения НП триады железа особое место занимает химико-металлургический метод, преимущества которого заключаются в простоте, низких энергозатратах и возможности контроля свойств полученных продуктов. К недостаткам метода можно отнести многостадийность и низкие скорости протекания процесса восстановления. Таким образом, разработка способов повышения скорости восстановления при гарантии необходимых свойств полученных продуктов представляет собой весьма актуальную и важную задачу, как с научной, так и с практической точек зрения.

Длительное время ведутся поиски путей интенсификации процессов газофазного восстановления оксидов триады железа и других металлов. Существующие технологические решения не дали заметных результатов. Поэтому поиски способов ускорения процесса восстановления, учитывая, что это процесс гетерогенный, в основном пошли по линии конструирования оптимального реактора, обеспечивающего увеличение межфазной поверхности твердых частиц – газа-восстановителя.

Восстановление оксидных и рудных кусков крупностью более 100-200 микрон рассмотрено достаточно подробно во многих работах в области теории металлургических процессов. Однако механизм и кинетика процессов восстановления наноразмерных частиц теоретически и экспериментально изучены недостаточно. С учетом особенностей материалов в наноразмерном состоянии, кинетические закономерности и механизм процессов восстановления крупных частиц часто неприменимы для наноразмерных. Для повышения скорости процесса получения наноразмерных материалов необходима разработка специальных методов и приемов исполнения процессов восстановления оксидных материалов. Таким методом может быть осуществление восстановления в тонких слоях и при энерго-механической обработке (ЭМО) в вихревом электромагнитном поле (ЭМП).

В настоящее время при получении наноматериалов существуют вопросы качества, количества и расширения спектров их применения. Прямое использование НП для создания компактных изделий методом порошковой металлургии не рекомендуется вследствие их высокой стоимости. Более эффективный путь представляет собой применение НП металлов в качестве добавок-модификаторов для повышения качества различных материалов и интенсификации ряда физико-химических процессов. Следует отметить, что практическое наномодифицирование имеет свои особые проблемы, связанные с трудностью достижения равномерного распределения наночастиц в объеме полидисперсной порошковой системы с частицами крупнодисперсных размеров. Традиционные смесительные технологии и оборудование не позволяют полностью решить эту проблему. Таким образом, поиск специальных эффективных способов гомогенизации полидисперсных порошковых систем

также является важной задачей с точки зрения обеспечения максимального эффекта при практическом применении НП.

Цель работы и поставленные задачи

Целью работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа, установление физико-химического механизма и кинетических закономерностей процессов металлизации наноразмерных оксидов, позволяющих прогнозировать процессы получения наноразмерных частиц нужного качества в оптимальных условиях, разработка высокопроизводительного способа непрерывного получения НП металлов триады железа (Ni, Co, Fe) и поиск возможных областей применения полученных продуктов.

Для достижения целей работы решались следующие задачи:

- разработка условий приготовления кислородсодержащих прекурсоров нужного состава и дисперсности для получения НП металлов триады железа (Ni, Co, Fe);
- исследование влияния ЭМП и эффекта ЭМО в вихревом слое на кинетику получения НП металлов триады железа водородным восстановлением и свойства полученных продуктов;
- изучение механизма и кинетики процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов в тонких слоях и построение модели восстановления;
- разработка эффективных с точки зрения производительности аппаратных конструкций для получения НП металлов триады железа;
- исследование влияния эффектов наномодифицирования и ЭМО в вихревом слое на процессы спекания и свойства спеченных материалов на основе вольфрама и железа.

Научная новизна полученных результатов

1 Определены условия процессов водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов в тонких слоях с учетом изменений характера диффузионных процессов при изменении их дисперсности.

2 Разработаны и теоретически обоснованы условия интенсификации восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа путем энерго-механических воздействий, вызванных действием вращающегося ЭМП, что позволило ускорить процесс восстановления в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями.

3 Экспериментально показано, что переход частиц оксидов металлов в наноразмерное состояние сопровождается изменением механизма и кинетических закономерностей газофазного восстановления в связи с агрегированием наночастиц и присутствием наноразмерных пор в порошковой системе.

4 Предложен механизм восстановления наноразмерных оксидных материалов в тонких слоях, и разработана модель кинетики процессов их восстановления, учитывающая

образование ламинарного пограничного слоя с равновесным содержанием газовой смеси H_2/H_2O на поверхности частиц.

5 Установлено не отмеченное ранее явление замедления процессов восстановления НП NiO , Co_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$ водородом в неподвижном слое при наложении ЭМП, при этом происходит формирование более мелкодисперсных наночастиц металлов по сравнению со случаем восстановления в слое без наложения поля.

Практическая значимость работы

1 Разработан новый высокопроизводительный способ непрерывного получения НП металлов на основе Ni , Co , Fe водородным восстановлением в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана (МБ).

2 Модернизирована установка, позволяющая эффективно распределять наночастицы в объеме модифицируемых порошковых смесей, и определены условия интенсификации процессов водородного восстановления при ЭМО в вихревом слое.

3 Установлено, что модифицирование микронного порошка W НП Fe и Ni в количестве 0,5 масс. % способствует снижению температуры искро-плазменного спекания W до 1600 и 1400 °C, соответственно, за счет зернограничного проскальзывания микронных частиц и обеспечивает получение спеченных изделий плотностью до 98,3 %. Показано, что ЭМО образцов W с добавкой наночастиц Fe в вихревом слое за время 5 мин позволяет снизить температуру искро-плазменного спекания на 200 °C по сравнению со случаем без обработки.

4 Выявлено, что микродобавка НП (Ni , Co) в количестве 0,5 масс. % позволяет увеличить уплотнение порошковой стали Ст 45 при её спекании, в результате чего материал приобретает низкопористую структуру, что сопровождается повышением механических свойств (твердость увеличивается до 21,1 % и прочность на изгиб до 63,0 %).

Основные положения, выносимые на защиту

Результаты исследования воздействия ЭМП и ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на кинетику процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа.

Физико-химические закономерности процессов водородного восстановления оксидных наночастиц при изменении толщины слоев и различном аппаратурном оформлении восстановительных агрегатов.

Результаты исследования кинетики процессов водородного восстановления наноразмерных оксидов металлов триады железа в тонких слоях.

Результаты применения полученных НП металлов при практическом использовании.

Личный вклад автора

Автор лично выполнил анализ литературных данных по теме работы, провел экспериментальное исследование, обработку и обобщение полученных результатов, участвовал в написании научных статей, принимал участие в научных конференциях. Автор сформулировал основные положения и выводы работы. Обсуждение и интерпретация результатов исследования проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных материалов.

Автор выражает благодарность научному консультанту – профессору Рыжонкову Д.И. за большую помощь и поддержку в процессе проведения научных исследований и анализа полученных результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам ООО Научно Производственной фирмы «Материалы-К» и НАО КазННТУ им. К.И. Сатпаева за помощь и поддержку в проведении апробаций наших результатов научной работы.

Апробация работы

Результаты диссертационных исследований были апробированы ООО Научно-производственной фирмой «Материалы-К» и НАО КазННТУ им. К.И. Сатпаева. Показано, что разработанные автором НП металлов, методики их получения и обработки находят практическое применение и имеет перспективу развития.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

X-ой Всероссийской с международным участием «Школе-семинаре по структурной макрокинетики для молодых ученых», 21-23 ноября 2012, ИСМАН-РАН, г. Черноголовка; Международной, межвузовской и институтской научно-технической конференции: 68-е Дни науки студентов ННТУ «МИСиС» «Наноматериалы и технологии новых материалов», 04-12 апреля 2013, ННТУ «МИСиС», г. Москва; I-ом Всероссийском конкурсе научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 16-17 апреля 2013, ТПУ, г. Томск; IX-ом Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка», 8-10 апреля 2015, г. Минск, Беларусь; VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» – ПРОСТ 2016, 19-21 апреля 2016, ННТУ «МИСиС», г. Москва; Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2017», 10-14 апреля 2017, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва; III-ой Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур», 23-25 мая 2017, ЮЗГУ, г. Курск; IV Всероссийском конкурсе научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 23-24 мая 2017, ТПУ, г. Томск; XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 17-20 октября 2017, ИМЕТ-РАН, г. Москва; Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», 30 ноября – 01 декабря 2017, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва.

Публикации по теме работы

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

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в данной работе результатов и выводов подтверждается применением аттестованных методов исследований и современного высокоточного оборудования, большим объемом экспериментов, а также сопоставлением полученных результатов с работами других авторов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 основных глав, выводов и списка литературы из 164 наименований. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка, 23 таблицы, 72 формулы и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по методам получения наноразмерных материалов и кинетическим закономерностям процессов газофазного восстановления оксидных материалов. Рассмотрены преимущества и недостатки существующих аппаратных конструкций для получения НП металлов газофазным восстановлением. Приведены основные свойства НП металлов триады железа и их спектр практического применения, обоснована возможность использования их в качестве добавок-модификаторов для улучшения различных материалов и проведения процессов. Также отмечены трудности наномодифицирования материалов в связи с трудностью достижения равномерного распределения наночастиц в объеме более крупнодисперсных частиц и отсутствие эффективных технологий 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, и на основании полученных данных проведена разработка высокоэффективных способов получения НП металлов триады железа.

Во **второй главе** описаны методы и оборудование, использованные в работе, и представлены исходные материалы для получения НП металлов триады железа.

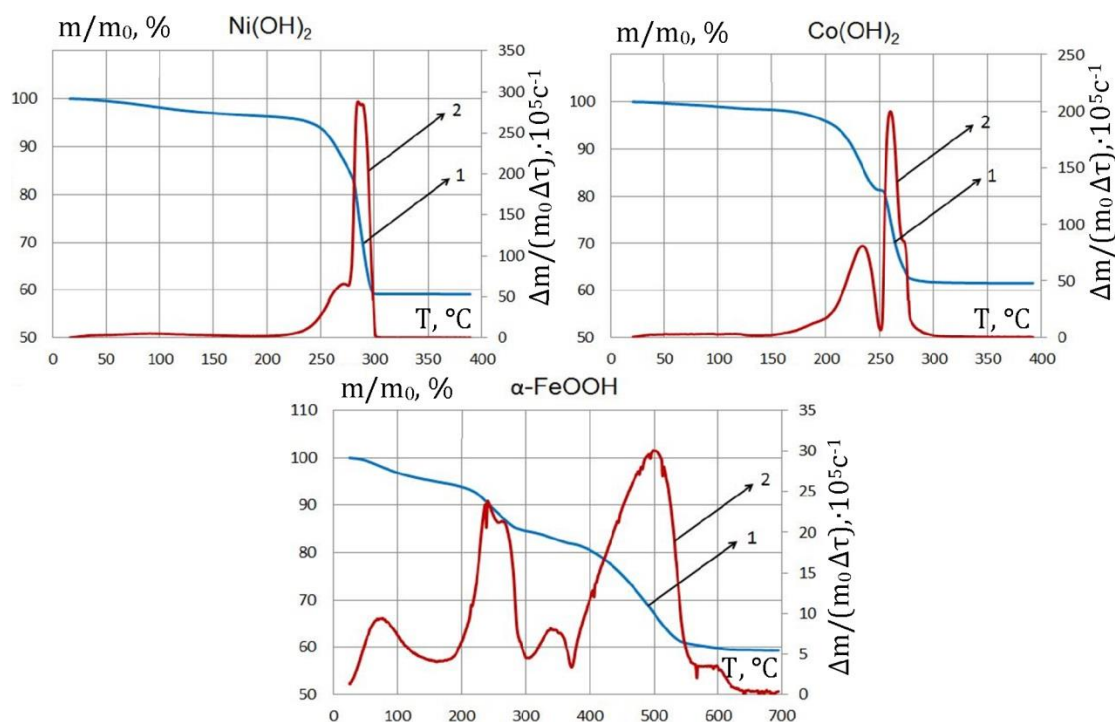
Термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с помощью термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США). Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков измерялась на установке NOVA 1200 (Quantachrome instruments, США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов осуществляли с помощью дифрактометра «Дифрей-401» (Научные приборы, г. Санкт-Петербург). Анализ степени распределения элементов полидисперсных систем в компактных образцах проводился с помощью микрозондового рентгено-флюоресцентного анализатора «РАМ-30μ». Морфология и форма частиц порошков исследовались с помощью растрового и просвечивающего электронных микроскопов (SEM-TEM, JEOL, Япония), TM-1000 (HITACHI, Япония) и Tescan Vega 3 (TESCAN, Чехия). Исследования микроструктуры образцов в компактном состоянии проводились на оптическом микроскопе Axio Observer D1m (Carl Zeiss, Germany). Пикнометрическая плотность образцов определялась с помощью гелиевого пикнометра Ultrapycnometer 1000 (Quantachrome, США). Насыпная плотность порошковых образцов определялась с помощью волюмометра Скотта по ГОСТ 19440-94. Текучесть порошковых образцов в работе измерялась в соответствии с ГОСТ 20899-75. Консолидация порошков проведена методами свободного спекания в вакуумной печи BMC-22-10.5 и искроплазменного спекания (ИПС) на установке ИПС (Labox 650, Sinter Land, Япония). Дилатометрический анализ образцов осуществляли с помощью дилатометра «NETZSCH DIL 402 C» (NETZSCH, Германия). Твердость образцов измеряли по шкале Роквелла (HRB) с помощью твердомера Rockwell TR 5006M (Точприбор, Россия). Микротвердость образцов определяли с помощью микротвердомера Tukon 1102, (Wilsonhardness, США). Прочность образцов на изгиб измерялась на испытательной машине LF 100 kN (Walter+Bai AG, Швейцария).

Расчет кинетических параметров процессов восстановления в неизотермии был проведен разностно-дифференциальным методом. Энергия активации восстановления в изотермических условиях рассчитывалась по уравнению Аррениуса. Константы скорости восстановления k (м/с) в изотермии были определены по модели Мак-Кевана.

В качестве кислородсодержащих соединений для получения НП металлов триады железа были использованы образцы наноразмерных оксидов NiO, Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Для этого вначале были приготовлены гидроксидные прекурсоры $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ методом химического осаждения.

Для определения оптимальных условий проведения процессов восстановления полученные образцы НП гидроксидов были исследованы ТГ-методом в токе водорода со скоростью нагрева 10°C в минуту. На рисунке 1 представлен график ТГ-кривых при нагреве нанодисперсных образцов гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ в токе H_2 .

На основе данных ТГ-анализа полученные образцы гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ прокаливали на воздухе при 250°C в течение 2 часов, в результате были получены НП оксидов NiO, Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. НП магнетита Fe_3O_4 был получен водородным восстановлением $\alpha\text{-FeOOH}$ при 325°C при выдержке 2 часов.



1 – относительное изменение массы; 2 – удельная скорость изменения массы

Рисунок 1 – ТГ-кривые нагрева гидроксидов металлов в атмосфере водорода

Для полученных НП оксидов металлов были проведены микроскопический анализ и РФА, а также измерение величины $S_{уд}$ методом БЭТ и расчет среднего размера частиц ($D_{ср}$) по данным $S_{уд}$ (таблица 1). Для изучения влияния дисперсности частиц на кинетику их восстановления использовали микропорошок (МП) NiO (МРТУ 6-09-6600-70). Результаты РФА образцов подтверждают их однофазный состав, образцы содержат только оксидные фазы.

Таблица 1 – Характеристики исходных оксидных соединений металлов триады железа

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{ср}, \text{нм}$
НП NiO	145,2	6
МП NiO	6,0	150
НП Co_3O_4	82,4	12
НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25,8	44
НП Fe_3O_4	21,7	53

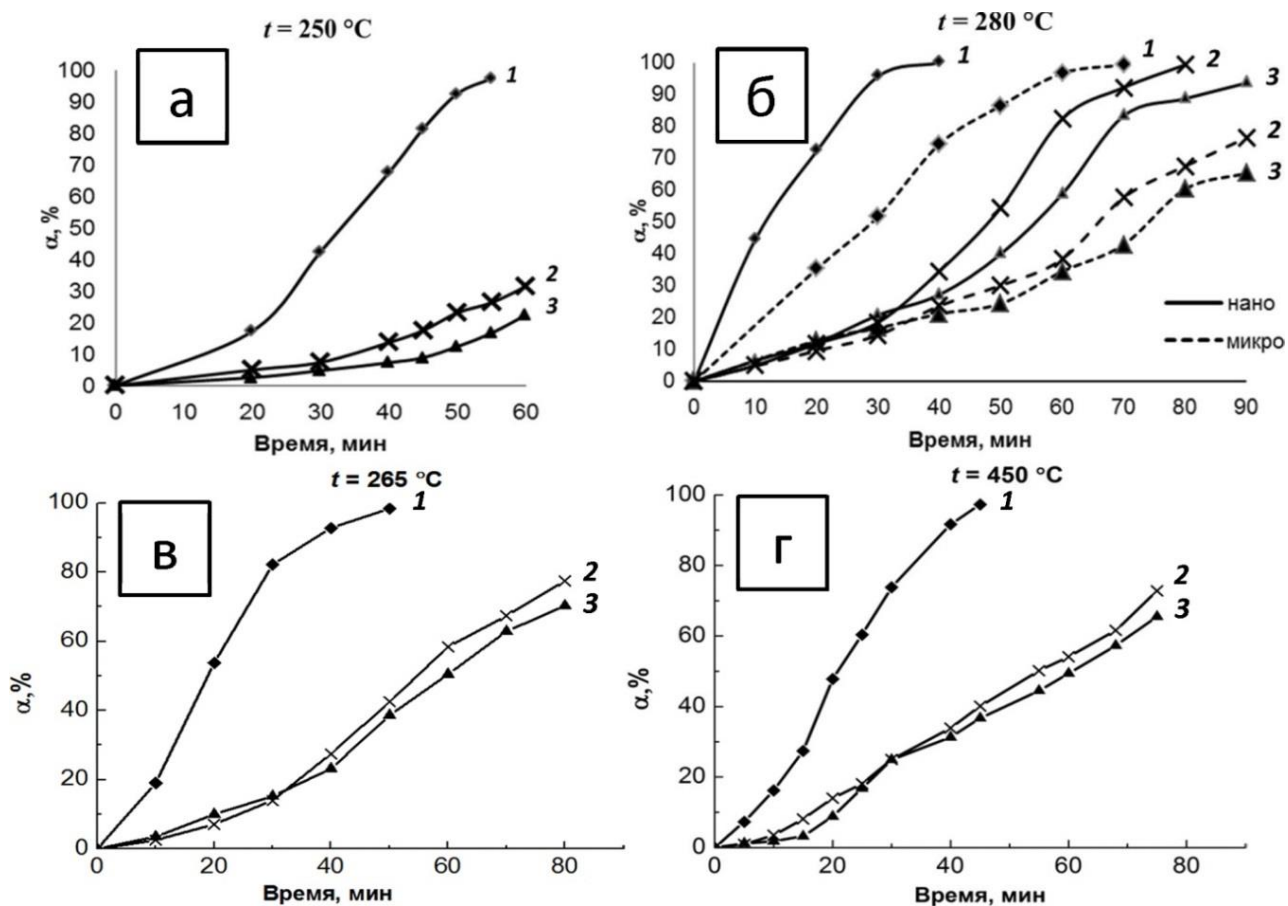
В работе был использован водород с относительной влажностью не более 1 %, полученный с помощью генератора водорода «САМ-1» с производительностью 80 л/час.

Разработана экспериментальная установка модернизированного аппарата вихревого слоя (АВС) для исследования кинетики восстановления оксидных соединений металлов и ЭМО порошковых шихт в условиях вращающегося ЭМП (частота вращения 3200 об./мин) и вихревого слоя, вызванного вращением рабочих тел. С помощью разработанной установки предварительно установлено присутствие эффекта механоактивации обрабатываемых в АВС

порошковых материалов. Для обработки порошковых материалов в работе также применялся турбулентный смеситель (ТС) «TURBULA C 2.0» (Вибротехник, Россия).

Опыты по изучению кинетики восстановления образцов оксидов металлов проведены в неподвижном слое без наложения ЭМП, в неподвижном слое с наложением ЭМП, при ЭМО в вихревом слое ферромагнитных тел, на тарелках установки с вертикальной печью и в тонких слоях на поверхности МБ. Кинетические кривые процессов восстановления образцов оксидов металлов $\alpha=f(\tau)$ были получены и подтверждены при использовании данных гравиметрического и рентгенофазового анализа.

В третьей главе представлены результаты исследования кинетики процессов водородного восстановления оксидов NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃ в реакторе модернизированного аппарата вихревого слоя. Масса образцов НП оксидов при одной загрузке составляла 20 г. Температуры восстановления образцов были выбраны на основании анализа ТГ-данных. На рисунке 2 приведены примеры кинетических кривых восстановления образцов оксидов металлов триады железа в различных условиях.



а, б – НП/МП NiO; в – НП Co₃O₄; г – НП α -Fe₂O₃

1 – ЭМО в вихревом слое; 2 – неподвижный слой без ЭМП; 3 – неподвижный слой с ЭМП

Рисунок 2 – Зависимость степени восстановления образцов оксидов металлов от времени

Результаты расчета констант скорости k (м/с) процессов восстановления образцов оксидов металлов NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃ при различных условиях приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Константы скорости восстановления оксидов металлов при различных условиях

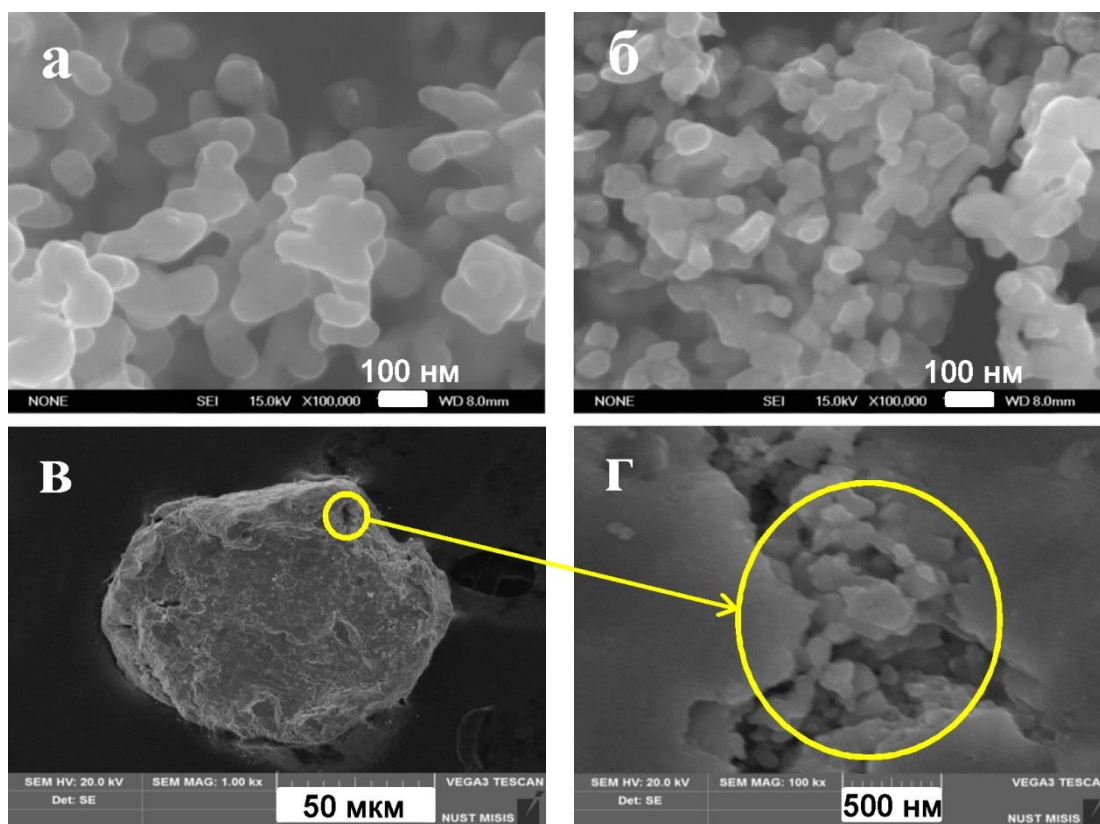
Вид слоя	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$, м/с						
	НП NiO		МП NiO	НП Co ₃ O ₄		НП α -Fe ₂ O ₃	
	250 °C	280 °C	280 °C	250 °C	265 °C	400 °C	450 °C
Неподвижный слой без ЭМП	7,4	26,4	14,7	8,1	16,8	9,7	18,4
Неподвижный слой с ЭМП	4,3	21,6	12,8	7,0	15,6	7,9	16,9
Вихревой слой	38,5	109,6	49,7	37,6	59,5	32,3	63,9

По полученным результатам установлено не отмеченное ранее в литературе явление замедления процесса восстановления NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃ в ЭМП. Скорость восстановления НП NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃ в слое при наложении поля снижается до 18, 7 и 8 % по сравнению со случаем без поля при температурах 280, 265 и 450 °C, соответственно. В ряде работ отмечается влияние ЭМП на адсорбцию-десорбцию газов в процессах на поверхности твердого тела, в нашем случае наложение ЭМП оказывает влияние на способность адсорбции молекул водорода на поверхности оксида. Затруднение подвода восстановителя к реакционной поверхности частиц приводит к понижению скорости восстановления в ЭМП. Также следует отметить, что увеличение дисперсности частиц не приводит к значительному увеличению скорости восстановления, например, средний размер нанодисперсных частиц оксида никеля в 25 раз меньше, чем у микронных частиц, однако константы скорости восстановления НП NiO при этом лишь менее, чем в 2 раза, превышают значения у образцов МП.

Использование ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц приводит к ускорению процессов восстановления оксидных НП NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃ в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями и способствует их интенсивному протеканию при пониженных температурах. Увеличение скорости процессов восстановления оксидных материалов в вихревом слое объясняется существенным влиянием на них эффекта механоактивации при ЭМО. ЭМО приводит к локальному перегреву материала, стимулирующему химические процессы, а также снижает влияние диффузионного ламинарного слоя газовой смеси благодаря интенсивному перемешиванию и истирающему действию рабочих тел.

Результаты РФА продуктов восстановления хорошо согласуются с кинетическими данными. На рисунке 3 приведены микрофотографии продуктов восстановления нанодисперсного оксида никеля при 280 °C. Показано, что в слое порошка при наложении ЭМП формируются более мелкодисперсные частицы (рисунок 3 а, б), что подтверждается данными измерения $S_{уд}$. Исходя из анализа литературы, сделано предположение, что наложенное ЭМП влияет на скорость зародышеобразования наночастиц металла, причем поле увеличивает скорость образования зародышей по отношению к скорости их роста. Восстановление образцов при ЭМО в вихревом слое приводит к флокуляции материала, образуя материал специфической формы. При этом за счет механического ударяющего и

истирающего действия рабочих тел происходит интенсивное агрегирование восстановленных металлических наночастиц, которые, соударяясь между собой, с рабочими телами и стенкой реактора, налипают друг на друга и образуют микронные гранулы с внутренней пористой структурой из агрегированных наночастиц (рисунок 3 в, г).



а – в неподвижном слое без ЭМП; б – в неподвижном слое с ЭМП;
в, г – в вихревом слое ферромагнитных тел

Рисунок 3 – Микрофотографии конечных продуктов восстановления НП NiO при 280 °С

В **четвертой главе** исследованы механизм и кинетика процессов получения НП металлов триады железа водородным восстановлением оксидных материалов в тонких слоях с использованием установки вертикальной печи и МБ.

Проведено исследование кинетики процессов восстановления НП оксидов металлов в зависимости от толщины слоя насыпки. На рисунке 4 представлен график зависимости массы насыпки и времени восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от толщины слоя насыпки порошка.

Из полученного графика видно, что зависимость времени восстановления от толщины слоя (δ) насыпки порошка разделена на две области. При условии $\delta > 1$ мм наблюдается близкая к линейной зависимость времени восстановления от толщины слоя насыпки. В случае тонких слоев насыпки ($\delta < 1$ мм) время восстановления постепенно перестает зависеть от величины δ . Это объясняется тем, что при малых толщинах слоя порошка проницаемость молекул газа-восстановителя (водорода) достаточно высока и весь слой является фронтом реагирования. В этом случае молекулярная диффузия газовых фаз по межагрегатным порам в

слой порошка фактически не оказывает влияния на кинетику процесса восстановления, не являясь определяющим фактором.

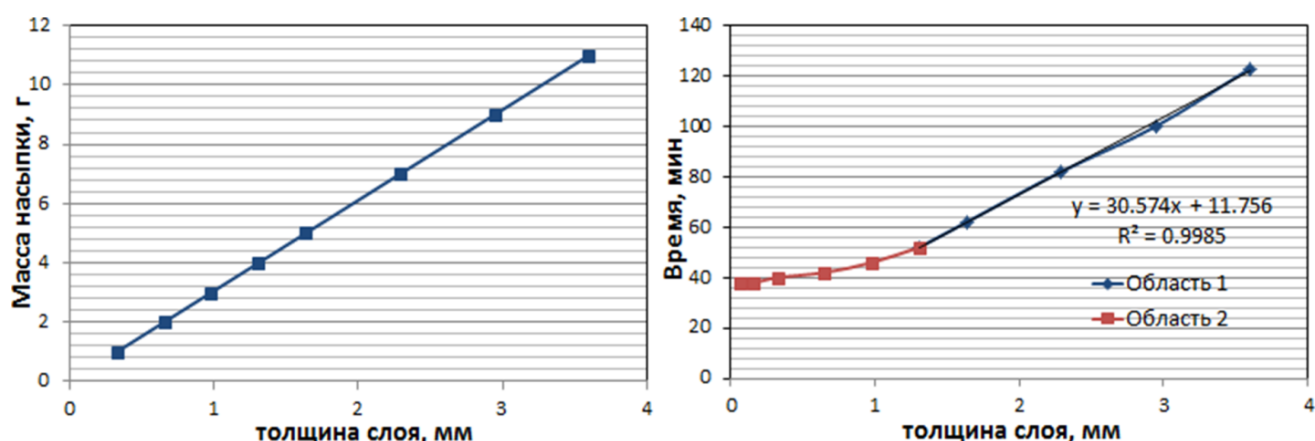


Рисунок 4 – Зависимость массы насыпки и времени восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от толщины слоя насыпки

Установлено, что при восстановлении в тонких слоях толщина слоя не оказывает значительного влияния на морфологию и дисперсность НП металлов. Восстановление НП за пределами тонких слоев приводит к широкому распределению частиц по размерам вследствие протекания слоевого восстановления.

Также было проведено исследование кинетики восстановления в зависимости от места нахождения тарелки в реакторе вертикальной печи. При этом наблюдается неравномерное восстановление вдоль реактора, что приводит к увеличению общей длительности восстановления для одной загрузки. Установлено, что преимуществом установки с вертикальной печью является высокая эффективность использования её пространства. Недостаток метода заключается в необходимости прерывания процессов для сбора продуктов и смены исходных порошков, а также в появлении градиента степени восстановления оксидных порошков вдоль реактора.

В дальнейшем проведено изучение кинетики процессов восстановления наноразмерных оксидов металлов в тонких слоях на поверхности МБ. В качестве исходных оксидных материалов были использованы НП Fe_3O_4 и смеси с соотношением по массе $2\text{NiO}:1\text{Ni}$, $1\text{Co}_3\text{O}_4:1\text{Co}$, толщина слоя насыпки которых составляла $\delta=0,2, 0,24$ и $0,25$ мм, соответственно.

На рисунке 5 представлены кинетические зависимости процессов восстановления НП Fe_3O_4 , NiO и Co_3O_4 в тонких слоях на поверхности МБ.

Установлено, что скорость процесса восстановления наноразмерных оксидов металлов в тонких слоях на поверхности МБ на порядок выше, чем в рассмотренных условиях вихревого и неподвижных слоев ($\delta > 1$ мм).

Величина кажущейся энергии активации процессов восстановления НП Fe_3O_4 , NiO и Co_3O_4 при этом составила 81, 93 и 78 кДж/моль, соответственно.

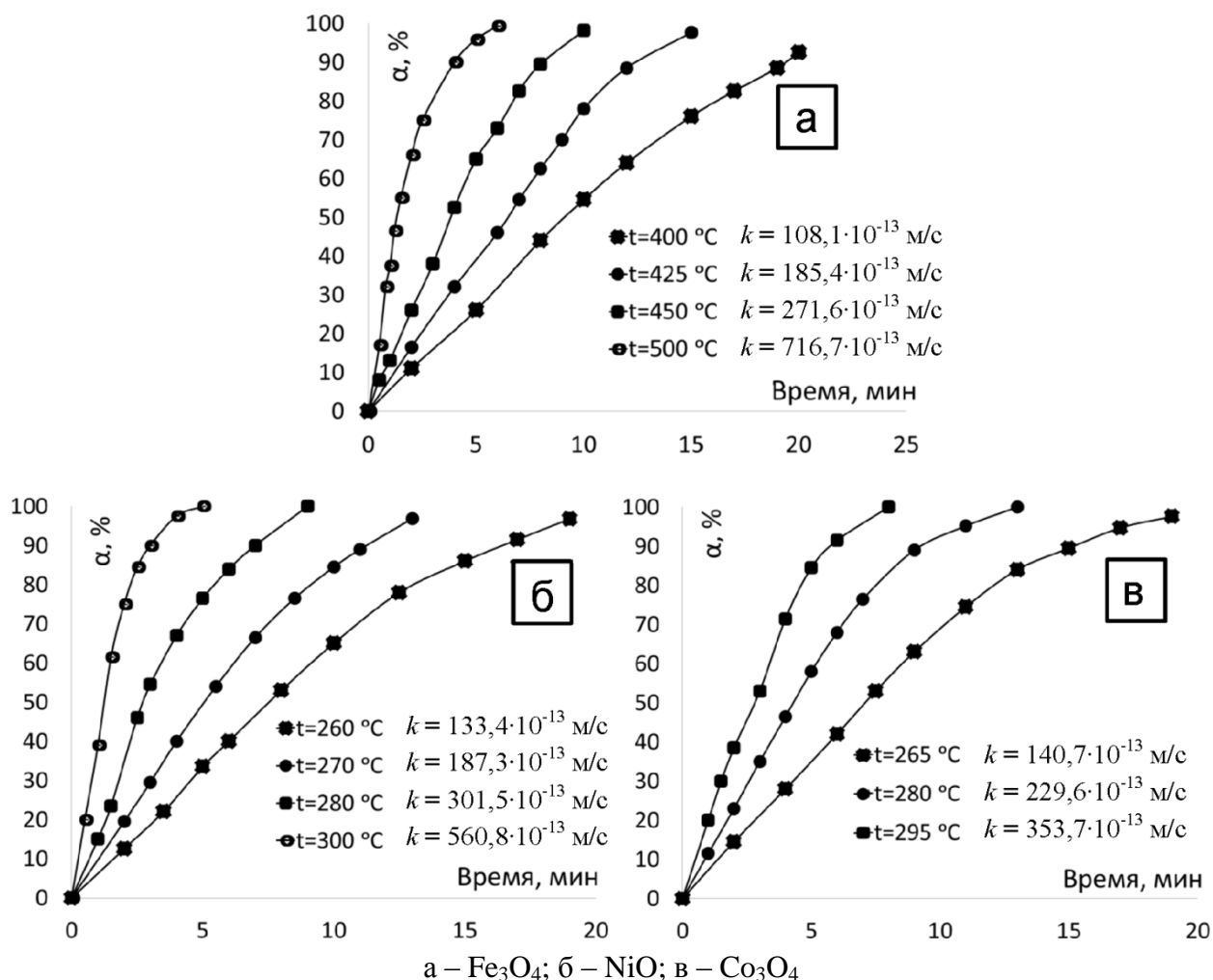


Рисунок 5 – Изменение степени восстановления НП оксидов металлов в тонких слоях во времени на поверхности МБ

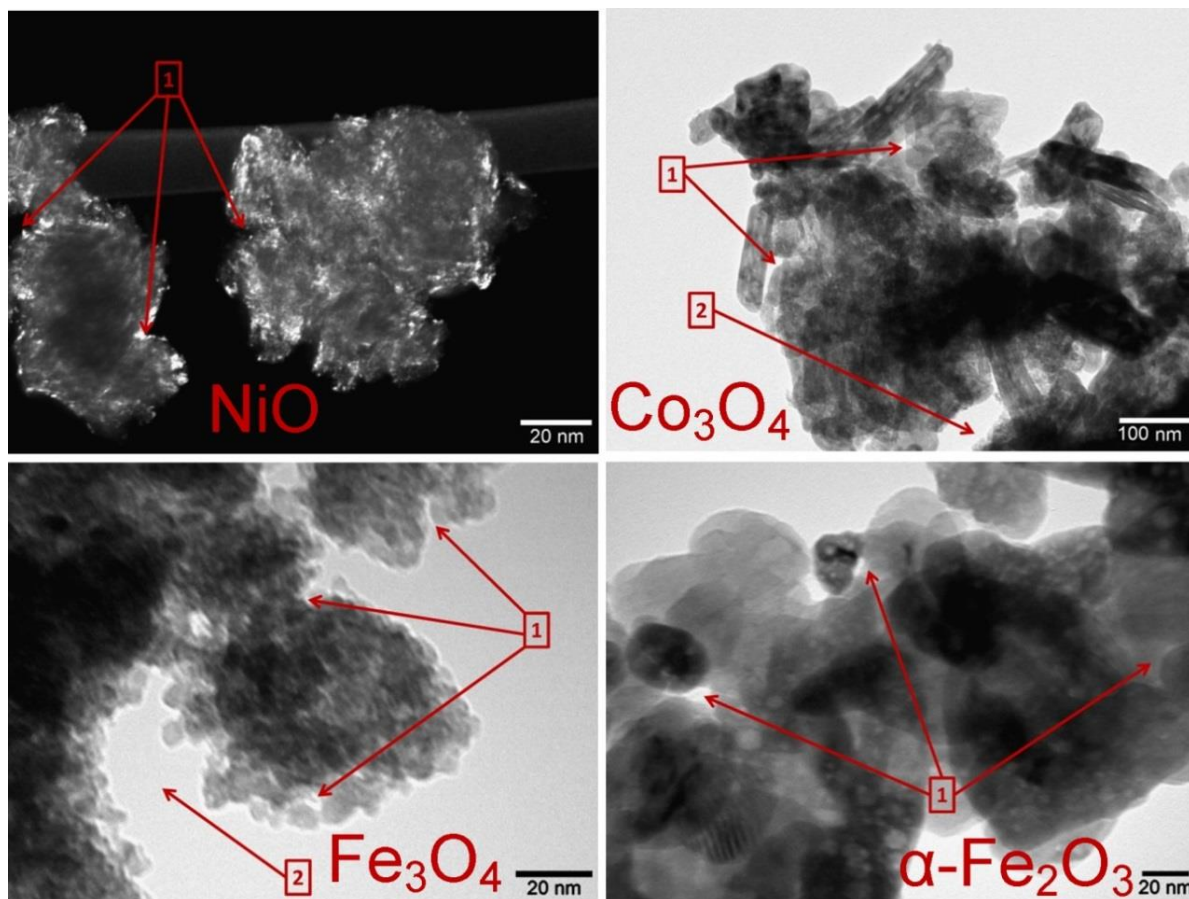
Результаты микроскопического и рентгенофазового анализа и измерения удельной поверхности образцов продуктов восстановления наноксидов триады железа в тонких слоях на поверхности МБ показывают, что полученные в установленных температурно-временных условиях наночастицы металлов обладают достаточно высокой дисперсностью.

В пятой главе построена модель механизма и кинетики процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов в тонких слоях, и осуществлена разработка способа непрерывного производства НП триады железа с высокой производительностью.

Расчеты кинетики процессов восстановления наноразмерных оксидов металлов на примере НП Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц порядка 50-60 нм в тонких слоях по классическим моделям показывают, что для достижения полного восстановления требуются лишь доли секунды. Однако по экспериментальным данным требуемое время в десятки и сотни раз больше. Это означает, что механизм, использовавшийся для описания кинетики газофазного восстановления сравнительно крупных беспористых частиц (микронной крупности и более) оксидного материала, неприемлем для наноразмерных пористых систем.

При переходе частиц оксидов в наноразмерную область изменяется механизм процесса восстановления оксидов металлов, и требуется другая модель их взаимодействия с водородом.

На рисунке 6 представлены ПЭМ-микрофотографии образцов наноразмерных оксидов металлов триады железа. Видно, что наночастицы образуют агрегаты, в которых обнаружены нанопоры с размером порядка от нескольких до десятков нм. В тонком слое наночастиц, когда диаметр пор меньше или соизмерим с длиной свободного пробега молекул газа, имеет место кнудсеновская диффузия, которая является определяющим процессом переноса газообразных веществ при значениях радиуса пор порядка 2-50 нм и существенно уменьшает скорость восстановления наноразмерных частиц в целом.



1 – нанопоры в агрегатах; 2 – межагрегатные поры

Рисунок 6 – ПЭМ-микрофотографии образцов наноразмерных оксидов металлов

Также следует отметить, что на поверхности твердых наночастиц всегда образуется ламинарный пограничный слой (ЛПС) газовой смеси восстановителя и газообразных продуктов восстановления, равновесной по отношению к реакции восстановления. ЛПС перемещающимся газом почти не затрагивается. При таком составе газа восстановление оксидов металлов протекает за счет диффузии водорода через ЛПС.

Для наноразмерных частиц оксидов функцией их радиуса является величина удельной поверхности $S_{уд}$. Для определения кинетических характеристик процесса восстановления наночастиц в тонких слоях целесообразно использовать эффективную константу скорости с учетом $S_{уд}$. Выражение для скорости процесса в этом случае представляется в виде:

$$V = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) S (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*), \quad (1)$$

где K – эффективная константа скорости, г/(см²·с·ат.); E – величина кажущейся энергии активации, Дж/моль; S – величина удельной поверхности оксида, см²/г.

На основе выражения (1), введя поправочный коэффициент k^* , можно построить эмпирическое выражение для определения степени восстановления при заданном времени процесса:

$$\alpha(1 + k^* \alpha)^2 = \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) K S (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*) \tau \quad (2)$$

Величина K определяется эмпирически по результатам установочного эксперимента.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по разработанной модели кинетических данных процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов Fe₃O₄, NiO и Co₃O₄ в тонких слоях показало удовлетворительную сходимость между ними. Выражение (2) дает возможность рассчитать с определенной степенью приближения время достижения заданной степени восстановления наноразмерных оксидных частиц водородом в тонких слоях, где скорость восстановления определяется только скоростью молекулярной диффузии газообразных веществ через ЛПС и кнудсеновской диффузии по нанопорам.

Данная модель восстановления показывает, что для получения высоких скоростей восстановления наноразмерных частиц необходимо уменьшить влияние ЛПС и обеспечить наиболее близкий к размерам частиц размер реакционной зоны. Использование ЭМО в вихревом слое ферромагнитных тел позволяет в определенной степени «сорвать» ЛПС или уменьшить его толщину, благодаря чему скорость процесса восстановления возрастает. Однако даже в условиях экстремальных энерго-механических воздействий в вихревом слое не могло быть устранено сопротивление кнудсеновской диффузии. Поэтому технологическим решением задачи повышения производительности процессов получения НП металлов водородным восстановлением может быть только создание максимально возможной толщины тонкого оксидного слоя, в котором бы одновременно проходило химическое реагирование во всем объеме слоя порошка. При этом необходимо учитывать возможность осуществления процессов восстановления в непрерывном режиме.

На основе полученных результатов был разработан новый высокопроизводительный способ получения НП металлов триады железа, который заключается в осуществлении процессов восстановления НП оксидов металлов на поверхности вращающегося МБ в тонких слоях при непрерывном режиме.

На рисунке 7 приведен вариант конструкции установки для осуществления этого способа.

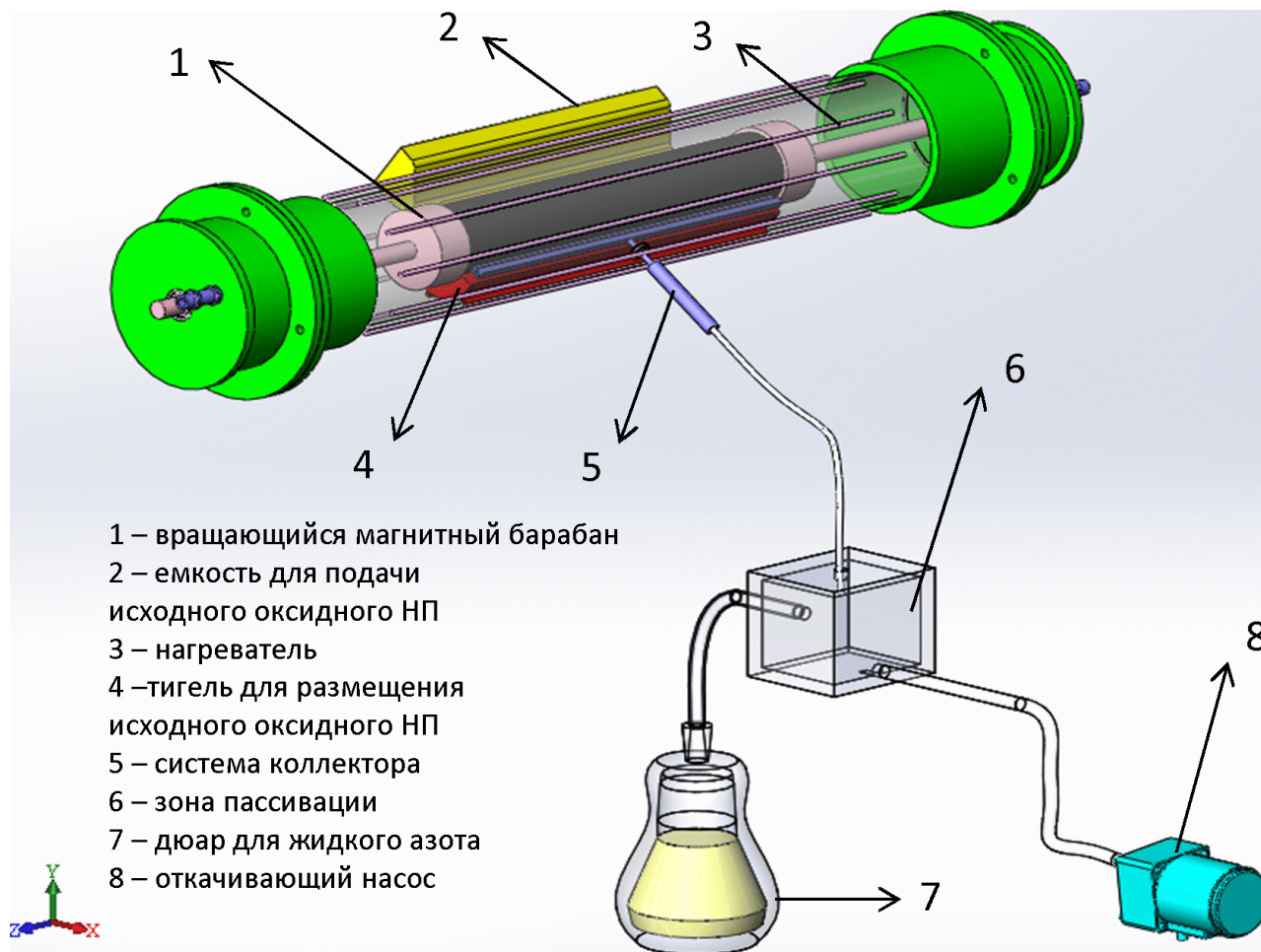


Рисунок 7 – Проекция варианта установки с вращающимся МБ для получения НП Ni, Co и Fe

Принцип работы установки с вращающимся МБ заключается в следующем: порошки исходных материалов передаются на тигель 4 равномерно по длине с помощью емкости 2. При нагреве исходного порошка в тигле до определенной температуры на поверхностных слоях образуются магнитные частицы (например, частицы Fe_3O_4 , в случае получения никеля и кобальта – магнитные частицы $\text{Me-Me}_x\text{O}_y$), которые при достижении критической магнитной массы под действием магнитного поля будут отслаиваться и притягиваться к поверхности вращающегося МБ 1. Установленное вдоль стенки тигля лезвие позволяет распределить частицы в равномерных тонких слоях на поверхности МБ. Барабан вращается с такой скоростью, чтобы, как только частицы полностью превращаются в металлические фазы, они доводились до места нахождения системы коллектора 5 для съема и передачи их в зону пассивации 6. Пассивация продуктов восстановления проводится в токе азота из дьюара жидкого азота 7 с помощью откачивающего насоса 8.

Расчет производительности способов получения НП металлов подтверждает преимущества разработанного способа (таблица 3). Производительность указана без учета прерывности процесса.

Таблица 3 – Сравнение производительности способов получения НП металлов на примере восстановления Fe при 400 °С

Способ восстановления	Размерные параметры $R \times l$, ммхмм	Длительность восстановления τ , минут	Производительность, г/час
Горизонтальная печь	25х350	150	5,6
Горизонтальная печь с ЭМО в вихревом слое	25х350	70	12,0
Вертикальная печь	40х300	180	14,0
Установка с вращающимся МБ	40х300	25	16,1

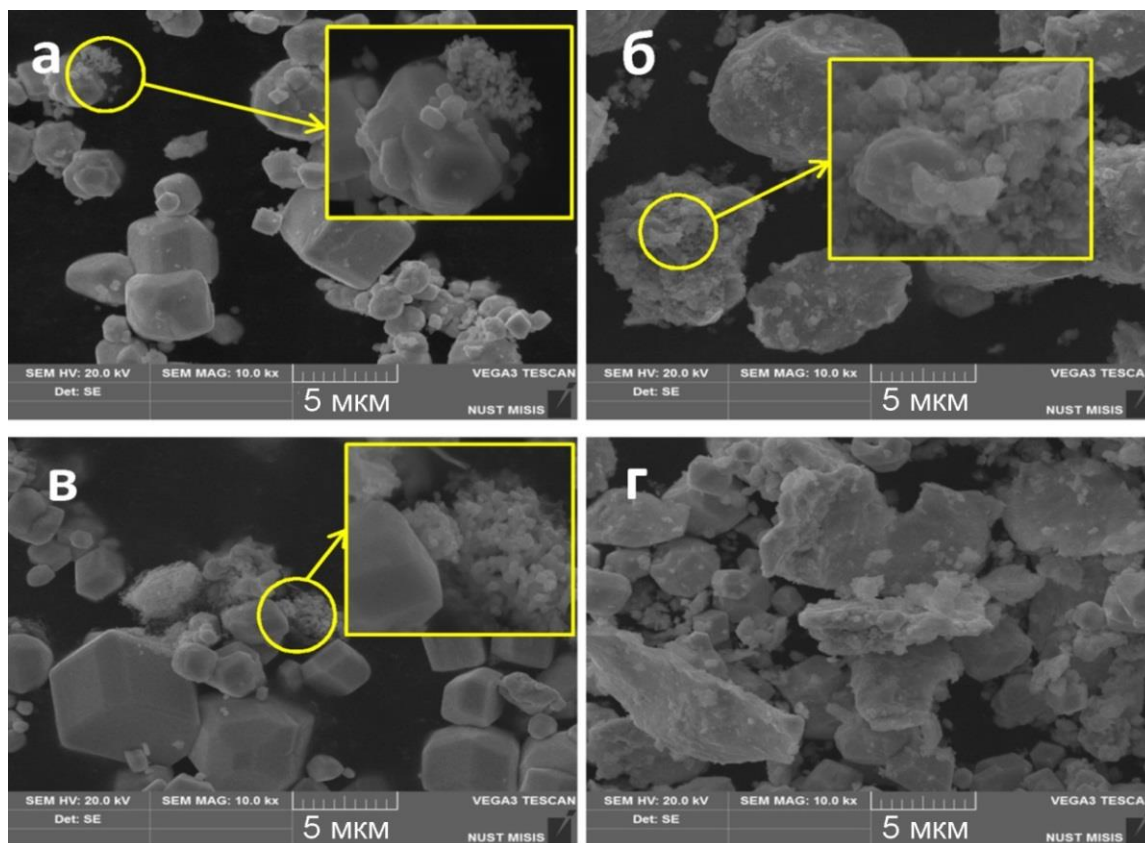
В **шестой главе** представлены результаты исследования влияния наномодифицирования и ЭМО порошковых материалов на основе W и Fe в вихревом слое на процесс их спекания и свойства полученных спеченных образцов. При этом рассмотрен возможный потенциал применения полученных НП металлов триады железа в качестве добавок-модификаторов. Для сравнения эффекта наномодифицирования был получен также НП W путем восстановления приготовленного химическим осаждением НП гидроксида вольфрама (вольфрамовой кислоты) $WO_2(OH)_2$. Средний размер частиц добавок составлял 87-97 нм по данным измерения $S_{уд}$.

В качестве исходных микронных порошков (МП) для приготовления порошковых шихт использовали порошки железа марки ПЖР 3.100.30, вольфрама ПВН ТУ48-19-72-92, никеля ПНЭ-1 и восстановленного кобальта.

С целью исследования эффекта наномодифицирования микронных порошков W и Fe исходные порошковые шихты были обработаны в вихревом слое ферромагнитных тел и в ТС (частота вращения 60 об./мин). Образцы после смешивания спекали методом искроплазменного спекания (ИПС). Приложенное давление прессования во время спекания составляло 50 МПа, а скорость нагрева была равна 50 °С/мин.

С помощью dilatометрического анализа было установлено, что наномодифицирование и ЭМО образцов микропорошков железа и вольфрама в вихревом слое ферромагнитных тел способны активировать процесс их спекания, повысить величину объемной усадки образцов, обеспечивая протекание спекания при более низкой температуре.

Микрофотографии исходных шихт наномодифицированных образцов МП при различных методах обработки показали, что ЭМО образцов при сравнительно малой длительности приводит к шероховатости и дроблению крупных частиц, дает высокую степень гомогенизации наночастиц добавок в объеме порошков микронных зерен (рисунок 8). Видно, что в образцах с добавкой НП после 1 часа смешивания в ТС (рисунок 8 а, в) наночастицы собираются в агрегаты и распределяются по межчастичным зазорам. После ЭМО образцов в вихревом слое в течение 5 минут агрегаты наночастиц разрушаются, при этом наночастицы главным образом расположены на поверхности микронных частиц (рисунок 8 б, г).



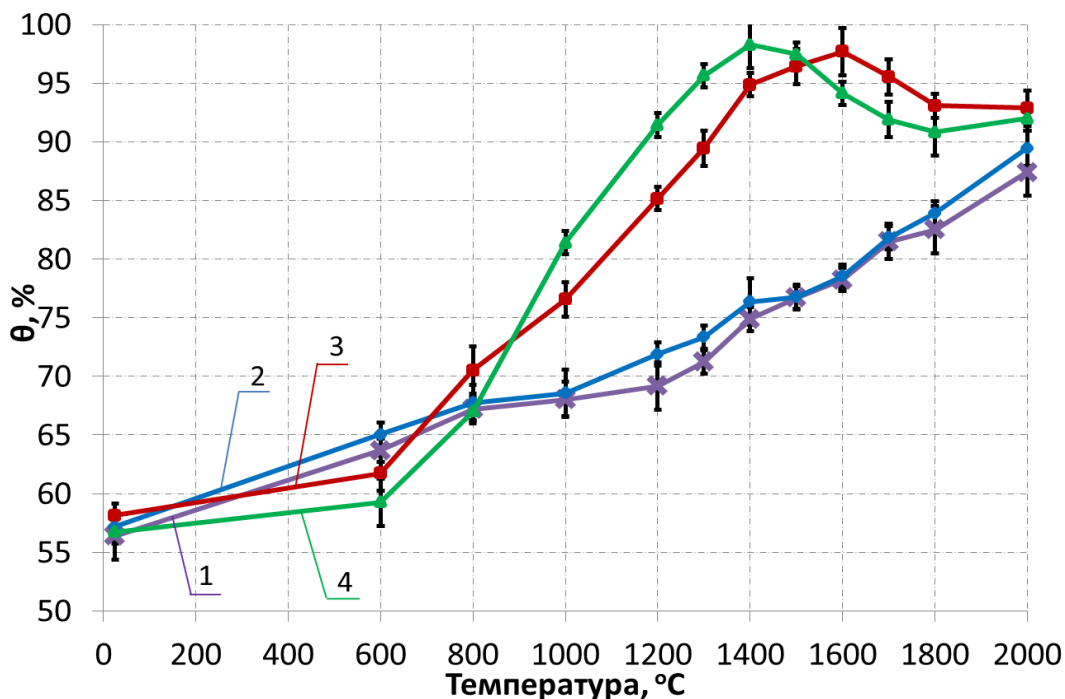
а – микронный W с 0,5 % добавки НП Ni, ТС, 1 ч; б – микронный W с 0,5 % добавки НП Ni, ЭМО, 5 мин; в – микронный W с 0,5 % добавки НП Fe, ТС, 1 ч; г – микронный W с 0,5 % добавки НП Fe, ЭМО, 5 мин

Рисунок 8 – Микрофотографии вольфрамовых образцов с добавками, полученных после использования различных методов обработки порошковых шихт

На рисунке 9 показаны кривые уплотнения образцов вольфрама при ИПС. Из графика видно, что добавка НП W оказывает незначительный положительный эффект на процесс уплотнения микронных частиц. Кривые уплотнения образцов с добавкой НП Fe и Ni проходят через максимумы. Максимумы плотности были достигнуты при 1400 и 1600 °С для образцов с добавкой 0,5 масс. % НП Ni и Fe и составляют 98,3 и 97,7 %, соответственно.

Активирующее влияние малых добавок НП Fe и Ni на процесс уплотнения образцов W при спекании объясняется эффектом Агте-Вацека, когда при нагревании образцов до определенных температур наночастицы Fe и Ni, растворяя W, диффундируют по поверхностям микронных зерен W и равномерно распределяются в объеме образца, формируя сетку тонких межзернистых прослоек второй фазы. Уплотнение пористого материала под действием капиллярных сил в этом случае происходит по механизму зернограницного проскальзывания с одновременной подстройкой поверхностных слоев для самосогласованного взаимоперемещения вольфрамовых зерен.

Изучение микроструктуры спеченных образцов показало, что по сравнению с образцами чистого вольфрама, микродобавка наночастиц Ni и Fe значительно снижает степень пористости структуры и позволяет получить компактный материал при довольно низких температурах.



1 –микроновый W; 2 – микроновый W с 0,5 масс. % добавки НП W, ТС, 1 ч; 3 – микроновый W с 0,5 масс. % добавки НП Fe, ТС, 1 ч; 4 – микроновый W с 0,5 масс. % добавки НП Ni, ТС, 1 ч
Рисунок 9 – Изменение плотности с ростом температуры наномодифицированных образцов микровольфрама при ИПС

Исследование влияния ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц на процесс ИПС образцов вольфрама и свойства полученных продуктов показало, что ЭМО способна интенсифицировать процесс уплотнения образцов при спекании, снижая температуру достижения максимальной плотности материала. Например, ЭМО образцов W с добавкой 0,5 масс. % наночастиц Fe в вихревом слое в течение 5 минут позволяет снизить температуру ИПС на 200 °C по сравнению со случаем смешивания в ТС в течение 1 часа.

На основании результатов микрозондового рентгено-флуоресцентного анализа было установлено, что ЭМО образцов в вихревом слое обеспечивает более равномерное распределение наночастиц в объеме спекенного материала по сравнению со случаем смешивания в ТС.

Наномодифицирование и ЭМО в вихревом слое вызывают эффект активации процессов спекания образцов Fe. Добавка 0,5 масс. % НП Fe в микроновый порошок Fe с ЭМО в вихревом слое в течение 3 минут приводит к повышению значения относительной плотности спекенных образцов от 95,9 % (у базового образца) до 98,5 %.

Было проведено исследование эффекта наномодифицирования порошковой стали Ст 45 (состав Fe+0,5 % C). В качестве добавок были использованы как нанодисперсные, так и микроновые порошки металлов (Ni и Co). Смешивание порошковых шихт проведено ультразвуком с последующим перемешиванием в ТС. Показано, что микродобавки наночастиц Ni и Co способствуют повышению уплотнения образцов при спекании и, следовательно, к формированию плотно-низкопористой структуры материала, что позволяет получить повышенные механические свойства стали (таблица 4).

Таблица 4 – Свойства спеченных образцов порошковой стали Ст 45

Образец	Состав порошковой шихты	Объемная усадка, %	Относительная плотность, %	Твердость, HRB	Прочность на изгиб, МПа
1	Fe+0,5 % C	0,49	87	52	192
2	Fe+0,5% C+0,5 % МП Ni	1,23	89	55	214
3	Fe+0,5% C+0,5 % НП Ni	2,01	95	63	313
4	Fe+0,5% C+0,5 % МПCo	–0,03	85	47	156
5	Fe+0,5% C+0,5 % НП Co	0,83	90	58	254

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1 Экспериментально показано, что переход частиц оксидов металлов в наноразмерное состояние сопровождается изменением механизма и кинетических закономерностей газофазного восстановления в связи с агрегированием наночастиц и присутствием наноразмерных пор в порошковой системе.

2 На основе исследования кинетики процессов получения НП Ni, Co, Fe водородным восстановлением в различных условиях с помощью модернизированного аппарата вихревого слоя установлено не отмеченное ранее явление замедления процессов восстановления НП NiO, Co₃O₄, α -Fe₂O₃ в неподвижном слое при наложении ЭМП (константы скорости восстановления уменьшаются до 19 % по сравнению со случаем без наложения поля). При этом происходит формирование мелкодисперсных наночастиц металлов. Использование ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц позволяет ускорить процессы восстановления наноксидов в 3-5 раз по сравнению с неподвижными слоями, способствует их интенсивному протеканию при пониженных температурах.

3 Разработана установка с вертикальной печью для получения НП металлов водородным восстановлением в тонких слоях с увеличенной производительностью. Установлено, что при толщинах слоя порошка $\delta > 1$ мм наблюдается близкая к линейной зависимость времени восстановления НП α -Fe₂O₃ от величины δ , в случае тонких слоев насыпки ($\delta < 1$ мм) время восстановления постепенно перестает зависеть от δ и характерно для восстановления НП при данной температуре. Восстановление порошков за пределами тонких слоев приводит к широкому распределению частиц по размерам вследствие протекания слоевого восстановления.

4 На основе исследования кинетики восстановления НП Fe₃O₄, NiO и Co₃O₄ в тонких слоях на поверхности МБ установлено значительное повышение скорости восстановления (константы скорости восстановления повышаются более, чем в 10 раз по сравнению со случаем слоевого восстановления и восстановления в вихревом слое) с высокой дисперсностью полученных НП металлов.

5 Предложен механизм восстановления наноразмерных оксидов металлов в тонких слоях, и разработана модель кинетики процессов их восстановления, учитывающая

агрегирование наночастиц и образование ламинарного пограничного слоя с равновесным содержанием газовой смеси H_2/H_2O на поверхности твердых частиц. На основе построенной модели разработан новый высокопроизводительный способ непрерывного получения НП металлов триады железа водородным восстановлением в тонких слоях на поверхности вращающегося МБ.

6 Установлено, что модифицирование микронного порошка W НП Fe и Ni в количестве 0,5 масс. %, способствует снижению температуры искро-плазменного спекания образцов W до 1600 и 1400 °С, соответственно, за счет зернограничного проскальзывания микронных частиц, обеспечивает получение спеченных изделий плотностью до 98,3 %. При этом установлен экстремальный характер кривых уплотнения наномодифицированных образцов W при спекании. Показано, что ЭМО образцов W с добавкой наночастиц Fe в вихревом слое за время 5 мин позволяет снизить температуру искро-плазменного спекания на 200 °С по сравнению со случаем без обработки.

7 Выявлено, что микродобавка НП (Ni, Co) в количестве 0,5 масс. % позволяет увеличить уплотнение порошковой стали Ст 45 при её спекании, в результате чего материал приобретает низкопористую структуру, что сопровождается повышением механических свойств (твёрдость увеличивается до 21,1 % и прочность на изгиб до 63,0 %).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных – Scopus или WoS:

1. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, № 1, 2016. – С. 4-11.

2. Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, Д.И. Рыжонков. Кинетические закономерности процессов водородного восстановления нанопорошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при энерго-механической обработке в электромагнитном поле // Физика и химия обработки материалов, № 1, 2018. – С. 66-74.

3. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И. Исследование влияния электромагнитного поля и энерго-механической обработки на процесс получения наноразмерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом // Известия вузов. Черная металлургия, Т.61, № 2, 2018. – С. 96-101.

4. D.I. Ryzhonkov, Yu.V. Konyukhov, V.M. Nguyen. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers // Nanotechnologies in Russia, Vol. 12, No 11-12, 2017. – P. 620-626.

5. Van Minh, N., Konyukhov, Y., Karunakaran, G., Ryzhonkov, D. et al. Enhancement of Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material via Nano Modification and Magnetic Mixing Processed Under Spark Plasma Sintering // Metals and Materials International, V. 23, No 3, 2017. – P. 532-542.

6. Nguyen Van Minh, Gopalu Karunakaran, Yury Konyukhov. Effect of Mixing Modes and Nano Additives on the Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material Under Spark Plasma Sintering // Journal of Cluster Science, V. 28, No 5, 2017. – P. 2905-2917.

7. G. Karunakaran, Nguyen V. M., Yu. Konyukhov et al. Effect of Si, B, Al₂O₃ and ZrO₂ nano-modifiers on the structural and mechanical properties of Fe+0.5 % C alloy // Archives of Civil and Mechanical Engineering, V. 17, No 3, 2017. – P. 669-676.

Статьи в прочих рецензируемых изданиях:

1. Nguyen Van Minh, Vu Van Toan, Konyukhov Yu.V., Kostisyn M.A., Nguyen Tien Hiep. Kinetics of the ultrafine iron and nickel powders production in various conditions // Vietnam Mining industry journal, No 1, 2017. – С. 49-54. – ISSN 0868-7052.

2. В.М. Нгуен и др. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в различных условиях // Нанотехнологии: наука и производство, № 5, 2015. – С. 34-43. – ISSN 2306-0581.

3. Каргин Д.Б., Конюхов Ю.В., Нгуен Ван Минь и др. Получение нанопорошка железа химико-металлургическим методом // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Т. 121, № 6, 2017. – С. 135-140.

Доклады и тезисы в сборниках научных трудов конференций:

1. Нгуен Ван Минь, Костицын М.А., Конюхов Ю.В., Нгуен Тиен Хиеп. Особенность кинетики процесса восстановления ферромагнитных металлов в аппарате вихревого слоя (АВС) // Сборник докладов Десятой Всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых. Черноголовка: ИСМАН, РАН, 2012. – С. 112-114.

2. Нгуен Ван Минь. Влияние магнитного поля и эффекта механоактивации на кинетику процесса восстановления ферромагнитных металлов в аппарате вихревого слоя (АВС) // Сборник тезисов «68-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС»: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции / Наноматериалы и технологии новых материалов. М.: НИТУ «МИСиС», 2013. – С. 131.

3. Нгуен Ван Минь. Влияние магнитного поля и эффекта механоактивации на кинетику процесса восстановления ферромагнитных металлов в аппарате вихревого слоя (АВС) // Сборник тезисов докладов I-ого Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение». Томск: Издательство ТПУ, 2013. – С. 27.

4. Конюхов Ю.В., Нгуен В.М., Рыжонков Д.И., Кузнецов Д.В., Котов С.И. Кинетика восстановления нанокристаллических и микронных порошков оксида никеля водородом в вихревом магнитном поле // Сборник докладов 9-ого Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». Беларусь, Минск: НАН Беларуси, Научное издание «Беларуская навука», 2015. – С. 356-364.

5. В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, Ж.В. Еремеева. Исследование влияния природы наноразмерных модификаторов на прочность формовок из порошковых сталей // Сборник трудов VIII^{-ой} Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» – ПРОСТ 2016. М.: НИТУ «МИСиС», 2016. – С. 142.

6. Нгуен Ван Минь. Особенности процессов уплотнения при искрово-плазменном спекании наномодифицированных материалов, прошедших энерго-механическую обработку в вихревом слое ферромагнитных частиц // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017», [Электронный ресурс] / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, МАКС Пресс, 2017.

7. В.М. Нгуен, И.А. Боев, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков. Получение нанодисперсного порошка железа в тонких слоях водородным восстановлением // Сборник научных статей III-ей Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур», Юго-Зап. гос. ун-т., в 2-х томах, Т. 1. Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. – С. 286-291.

8. Нгуен Ван Минь, Танг Суан Зыонг. Влияние модифицирования нанопорошками Fe, Ni и энерго-механической обработки на поведение искрово-плазменного спекания материалов на основе W // Сборник тезисов докладов IV-ого Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение». Томск: Издательство ТПУ, 2017. – С. 5.

9. Нгуен В.М. Получение металлического нанопорошка Co водородным восстановлением в различных слоях // Сборник трудов XIV-ой Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ, РАН, 2017. – С. 291-293.

10. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И. Разработка способа получения в тонких слоях наноразмерных материалов группы железа // Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С. 190-191.