

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Э.Л. Дзидзигури  
«Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Нанотехнология, наноструктурное состояние вещества и материалов актуальны уже более 20 лет, поскольку обеспечивают придание традиционным материалам необычной комбинации свойств, и создание новых материалов с повышенными свойствами и необычной комбинацией свойств. Однако, до сих пор систематического исследования структурного состояния нанопорошков, особенностей свойств этого состояния и связи свойств со структурой проведено не было, особенно недостает этой информации для нанопорошков переходных металлов. Именно этим и определяется актуальность темы докторской диссертации Э.Л. Дзидзигури, в которой впервые систематически исследовано структурное состояние порошков металлов группы железа и тугоплавких металлов в области размеров частиц менее 100 нм.

В диссертации выполнен комплекс исследований взаимосвязи размерных характеристик нанопорошков, их тонкой структуры, физических свойств и методов получения (плазмохимический, химическое диспергирование и пиролиз). Соответственно использован комплекс современных методов физического материаловедения: просвечивающая и растровая электронная микроскопия в комбинации с адекватными спектроскопическими методами, рентгеновская дифрактометрия, измерения физических свойств, пакеты компьютерных программ.

Важной положительной стороной использованного в диссертации подхода и полученных результатов является тщательный анализ такого, на первый взгляд простого («очевидного») геометрического параметра, как размер (диаметр) частиц. Диссертантка подробно рассмотрела смысл разных размерных параметров частиц порошка, особенности их измерения разными прямыми и косвенными методами (определение удельной поверхности), влияние полидисперсности порошка на получаемые статистические характеристики размеров частиц и параметров их тонкой структуры (областей когерентного рассеяния). Содержание этого раздела диссертации убедительно подтверждает правомерность заглавия диссертации, где сказано: «Научно-методические основы

исследования структуры...». Такую же оценку с точки зрения научной методологии следует дать и разделу, посвященному рентгенографическому исследованию тонкой структуры наночастиц.

Среди наиболее значительных и оригинальных конкретных результатов диссертационной работы Э.Л. Дзидзигури следует отметить:

1. Полученные аналитические соотношения между средними размерами частиц нанопорошков, экспериментально измеренных по разным методикам. Во всех случаях полидисперсность измеренных порошков аппроксимирована логнормальным распределением.

2. Установлено, что порошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, Hf, полученные химическими методами, имеют более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с их крупнокристаллическими аналогами (по данным анализа профиля рентгеновских отражений). Одновременно установлено сжатие кристаллической решетки этих металлов на 0,1-0,6% в диапазоне размеров частиц 20-75 нм.

Практическая значимость этой работы также существенна:

1. Метод определения распределения размеров блоков мозаики (областей когерентного рассеяния) внедрен в программное обеспечение обработки дифракционных данных в АО «Научные приборы»

2. Разработан способ оценки состава двухкомпонентного твердого раствора в наночастице по сопоставлению периодов решеток твердого раствора наночастицы и крупнокристаллического образца, способ защищен патентом РФ.

3. Комплекс практических результатов: производство нанопорошков гафния, ранозаживающие и антибактериальные средства на основе нанопорошков железа, магния, меди, оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов конверсии циклогексана (наночастицы твердого раствора платина-рутений в углеродной матрице).

Автореферат и публикации соответствуют диссертации и полностью отражают ее содержание.

По работе можно высказать несколько замечаний.

1. Раздел 2.2 «Анализ закономерностей изменения физических свойств с уменьшением размеров материалов» (с.49 и далее) представляет собой попытку обобщения размерных зависимостей различных свойств материалов. Эта попытка заслуживает сама по себе самой положительной оценки. Однако, в некоторых местах диссертантка допускает некоторую путаницу, причем тогда, когда она делает не очень нужные вещи. Предложив в качестве общей зависимости



обратную степенную, диссертантка не рассматривает возможности экстремальной зависимости, а начинает рассуждать в терминах пары «свойство-антисвойство». И здесь делает ошибку: действительно, электросопротивление и электропроводность – обратные свойства, поскольку получаются одно из другого посредством простой математической операции взятия обратной величины. Но такое же сопоставление твердости и пластичности незаконно, эти свойства измеряются разными способами, у них разный механизм. Конечно, при увеличении твердости растет пластичность, но это разные явления. Экстремум на размерной зависимости появится при смене физического механизма, определяющего данное свойства, как это и наблюдается автором диссертации при измерении коэрцитивной силы порошка кобальта. Кстати, этот результат диссертации сам по себе очень интересен и удивительно хорошо коррелирует с изменением коэрцитивной силы аморфно-кристаллических магнитномягких сплавов типа Файнмет (при изменении размера ферромагнитных нанокристаллов в аморфной матрице). Здесь же на с.53 диссертантка пишет, что на размерной зависимости может быть излом, когда меняется качество объекта. Неправильно, излом будет именно при изменении физического механизма.

2. На с.88 написано, что у частиц микронного размера рентгеновский дублет на рис.51б практически не разделяется. Но это слишком сильно сказано, дублет разделяется, но не так сильно, как на рис.51а. Здесь же сказано «материал микронного размера», и так по всей диссертации, размер относят к веществу или материалу, чего не бывает, размер имеет тело, образец и т.д.

3. На с.104-105 приводятся термодинамические выкладки, с помощью которых можно объяснить понижение концентрации вакансий при уменьшении размера частицы. Это представляется излишним: обычная концепция коллоидного равновесия Конобеевского применима и здесь, когда вакансия представляется раствором пустоты, а для пустоты поверхность сферической частицы имеет отрицательную кривизну, т.е. маленькая частица выталкивает вакансии и другие дефекты. Собственно, подобный эффект мы имеем в т.н. масштабном эффекте повышения прочности твердого тела при уменьшении размера частицы порошка.

4. На рис.41 (с.72 диссертации) стоит не та подпись - зависимость от времени отжига, а по оси диаметр частицы.

5. На рис.68 (с.121 диссертации) в качестве крайней точки концентрационной зависимости периода решетки взят период решетки интерметаллида  $Pt_{13}Ru_{27}$ . Основания для этого не приведены.

Высказанные замечания носят частный характер и не могут изменить общей положительной оценки диссертации Э.Л. Дзидзигури, выполненной на высоком научном уровне, и имеющей большое практическое значение для экономики нашей страны.

Диссертация Э.Л. Дзидзигури является законченной квалификационной работой, соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней. Автор диссертации Э.Л. Дзидзигури заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09- материаловедение (металлургия)

Профессор кафедры «Материаловедение»

МГТУ им. Н.Э. Баумана,

д.т.н. Крапошин Валентин Сидорович

Согласен на обработку персональных данных

*В Крапошин*

т.8-499-2670071 nukmt@bmstu.ru

105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

22.01.2018

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ *еж*

Зам. начальника управления кадров  
НАЗАРОВА О.В.

ТЕЛ. 8-499-263-60-18

