

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Дзидзигури Эллы Леонтьевны на тему «Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Актуальность темы диссертации

Техническое и экономическое развитие общества обусловлено разработкой новых материалов и технологий. Достижения в этом процессе в ближайшем будущем будет определяться, в том числе, решением проблемы создания наноматериалов с требуемым уровнем потребительских характеристик.

Понимание и объяснение свойств, характерных для наночастиц, а также физики явлений, происходящих с подобными ограниченными системами, связано с важнейшими практическими приложениями во многих областях науки и техники. Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывают нанотехнологии в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера.

Поэтому работа, посвященная разработке научно-методических основ исследования размерных характеристик, физических свойств и структуры нанопорошков и получению на этой основе металлических наноструктур на основе переходных металлов с заданными свойствами, является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Актуальность работы подтверждается выполнением её при финансовой поддержке гранта РФФИ 06-08001148А, программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 3 (2012 – 2014 г.г.), программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН № 7 (2009 – 2011 г.г.) и некоторых других программ.

Оценка содержания диссертации, научной новизны и практической значимости.

Для решения поставленных задач в работе автором был использован широкий спектр современного технологического и исследовательского оборудования, разнообразные методики исследования. Так, изучение структуры и свойств нанопорошков осуществляли методом электронной микроскопии на полевом эмиссионном растровом микроскопе JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F («JEOL», Япония) и просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы («Philips», Нидерланды); использовали дифрактометры «Гайгерфлекс» («Rigaku», Япония) и «Дифрей» («Научные приборы», Россия); анализатор удельной поверхности и пористости «Acussorb 2100» («Micromeritics», Франция); метод рентгеновский фотоэлектронный спектрометр РНІ 5500 ESCA (Physical Electronics, США) и другое современное оборудование.

Для статистической обработки экспериментальных данных использовались стандартные и специально разработанные методики и программы.

При изучении взаимосвязь размерных характеристик нанопорошков подробно проанализированы размерные величины, используемые при характеристике наночастиц. Определена взаимосвязь между размерными характеристиками нанопорошков, измеренными с использованием различного аналитического оборудования. Для проверки полученных теоретических соотношений между размерными характеристиками, измеренными различными методами, проведены экспериментальные исследования дисперсности нанопорошков переходных металлов, полученных химическими методами. В результате были установлены аналитические зависимости между размерными характеристиками нанопорошков, частицы которых распределены по логарифмически-нормальному закону распределения. Полученные в ходе данного исследования теоретические соотношения между размерными характеристиками соответствуют экспериментальным результатам и могут быть использованы при работе с указанными материалами.

Для установления влияния дисперсности на физические свойства материалов проанализировано влияние размера нанопорошков диоксида

циркония CrO_2 на параметр решетки и коэрцитивную силу в зависимости от режимов термообработки и модифицирования. На порошках диоксида хрома было показано, что при уменьшении их размеров наблюдается значительное повышение коэрцитивной силы, но термическая стабильность материала при этом падает. Из приведённых результатов был сделан вывод, что в зависимости от требуемых характеристик продукции измельчать материал необходимо до оптимальных, а не минимально возможных величин.

При исследовании влияния способа получения нанопорошка кобальта на размерные зависимости магнитных свойств была получена экспериментальная зависимость коэрцитивной силы от объёмного диаметра частиц наноразмерного кобальта, которая в области размеров 40 – 86 нм подчиняется степенной зависимости $y = x^{-2}$. Установлено, что размерные характеристики, фазовый состав и магнитные свойства нанопорошков кобальта, полученных разными методами, сильно различаются; взаимозаменяемость изученных нанопорошков в технологических применениях невозможна.

При рассмотрении вопроса о роли размерного фактора на структуру наноматериалов была изучена эволюция кристаллической структуры наноразмерных переходных металлов при изменении их размеров, установлено влияние размеров частиц нанопорошков металлов на период кристаллической решётки. Анализ дифракционной картины нанопорошков Fe, Co-ГЦК, Ni, Cu, Mo, W, Hf, Pt, Pd, полученных химическими методами, показал, что структура наноразмерных порошков металлов имеет высокую степень совершенства и приближается к максимально равновесному состоянию с увеличением температуры восстановления и времени выдержки. Исследования структуры показали, что величины периода решётки наноразмерных металлов меньше соответствующих значений для массивных материалов.

Далее в работе был предложен и реализован способ оценки состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа. Согласно данного способа зависимость периода решётки твёрдого раствора от содержания растворённого элемента в нанодисперсном материале устанавливается путём расчёта разницы между периодом решётки растворителя в крупнокристаллическом состоянии и периодом решётки чистого растворителя в наносостоянии, полученным тем

же способом, что и твёрдый раствор, и корректировки зависимости периода решётки от содержания растворённого элемента, установленной для крупнокристаллических материалов.

Экспериментально была доказана применимость способа для определения состава твёрдых растворов замещения, а также определения форм присутствия кислорода в нанопорошках гафния с использованием методики оценки состава твёрдого раствора.

В качестве достоинства части диссертации следует отметить прекрасное рентгенофазовое и металлографическое сопровождение на различных этапах исследований, а также статистическая обработка результатов экспериментов и оценка погрешностей измерения. Там, где было уместно и возможно, автором осуществлялся термодинамический подход.

Основная научная новизна работы состоит в установлении аналитических зависимостей между величинами средних размеров частиц нанопорошков, измеренными различными методами, и характера взаимосвязи между размерами частиц нанопорошков с их структурой и свойствами.

Практическая значимость работы состоит во внедрении автором в практику обработки рентгенодифракционных данных метода расчёта распределения областей когерентного рассеяния по размерам; разработке способа оценки количественного состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа, биологически активных нанопорошков на основе Fe, Mg и Cu катализаторов, обеспечивающих 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведённых экспериментов, использовании классических экспериментальных методов исследования материалов и высокоточного современного оборудования, воспроизводимости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в данной области исследования, и использовании классических методов математического и статистического анализа экспериментальных данных.

Замечания по работе:

1. Название диссертации не в полной мере раскрывает её содержание, т.к. помимо научно-методических основ в работе представлены результаты исследования ряда нанопорошков и разработки режимов и материалов, имеющие самостоятельную ценность. Сформулированная в автореферате цель работы в большей мере отвечает её содержанию. При этом редакция цели, представленная в самой диссертации, на мой взгляд, уступает формулировке автореферата;

2. В работе отсутствует обоснование выбора переходных металлов в качестве объектов исследования;

3. В разделе 2.2 главы 2 анализ закономерностей изменения физических свойств с уменьшением размеров материалов выполнен только на примере нанопорошков диоксида хрома (рисунки 31-39, таблица 5), хотя работа посвящена переходным металлам. Ссылки на работы с другими нанопорошками по данному вопросу отсутствуют.

4. В той же главе 2 (раздел 2.3) исследовано влияния способа получения на размерные зависимости магнитных свойств нанопорошка кобальта. Однако другие переходные металлы представлены не были.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

Заключение

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и является законченной научно - исследовательской работой, вносящей существенный вклад в разработку научно-методических основ исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов, получение металлических наноструктур с заданными свойствами и решающей таким образом важную экономическую задачу повышения служебных характеристик материалов и изделий.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, обсуждены на многих российских и международных конференциях (более 50) и опубликованы в 68 отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По научному уровню полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Дзидзигури Элла Леонтьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.09–Материаловедение (металлургия).

Профессор кафедры Материаловедения и технологии обработки материалов, д.т.н.

 (С.Д. Шляпин)



Шляпин Сергей Дмитриевич,

Доктор технических наук, специальность 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы», профессор кафедры Материаловедения и технологии обработки материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Адрес: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3.

Тел.: 8(916) 686-92-62. E-mail: sshliapin@yandex.ru