

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Максимова Владимира Владимировича «Физико-химические закономерности гидрокарбонильных процессов получения порошков меди и палладия и композиционных материалов на их основе для изделий вакуумной и газоразрядной техники», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Актуальность исследования

Для функционирования существующих и разработки новых технических устройств и процессов требуется создание материалов с улучшенными свойствами. Решению данной задачи способствуют, в том числе, композиционные материалы на основе тонкодисперсных частиц в различных матрицах и с варьируемым сочетанием компонентов. Во многих случаях новые материалы создаются на основе цветных и благородных металлов. Однако источники данных металлов немногочисленны, что делает вопрос расширения их сырьевой базы весьма актуальным.

Одновременно разрабатываемые технологии должны быть экологически чистые, обеспечивающие снижение отходов перерабатываемых веществ, а также способствующие вовлечению в производство низкокачественных вторичных материалов. Этим требованиям соответствует, в частности, процесс переработки жидких концентратов цветных металлов путём гидрокарбонильного восстановления из растворов. В связи с чем актуальной проблемой становится научное и техническое обоснование эффективности гидрокарбонильных процессов переработки низкокачественных отходов производства для получения с максимальным выходом высокодисперсных порошков цветных металлов, обладающих заданной чистотой и контролируемым размером частиц.

Весьма актуальной остаётся проблема создания источников электронов, демонстрирующих длительную устойчивость работы в вакууме и стабильное горение в тлеющем разряде. Перспективным для решения данных задач представляется разработка процесса получения высокодисперсных порошков меди и палладия с последующим созданием из них электродов с высокими эмиссионными и каталитическими свойствами. В то же время, имеющиеся на сегодняшний день теоретические и экспериментальные исследования процессов получения порошков меди и палладия не позволяют синтезировать эти материалы с заданными размерами и чистотой.

Таким образом, выбранное Максимовым В.В. направление диссертационного исследования, посвященное определению режимов извлечения высокочистых тонкодисперсных порошков меди и палладия из жидких отходов производства с низким процентным содержанием данных металлов и определение оптимальных параметров этих процессов, является весьма актуальным.

Характеристика работы

В представленной диссертационной работе проведено комплексное экспериментальное исследование процесса гидрокарбонильного восстановления меди и палладия из отходов промышленного производства с низким процентным содержанием металлов. В ходе исследований установлен ряд физико-химических зависимостей данного процесса, в частности механизм и кинетика, что позволило оптимизировать получение высокочистых порошков меди и палладия с размерами частиц 0,5 – 10 и 1,7 – 2,7 мкм соответственно.

На основе полученных новых теоретических результатов разработана экологически чистая технология получения порошковых и композиционных материалов для изделий вакуумной, газоразрядной и лазерной техники. В частности, высокочистые микронные порошки меди и палладия соответствуют требованиям, предъявляемым к исходным веществам для изготовления композиционных материалов для эмиттеров электронов в вакуумной и газоразрядной аппаратуре.

В практической части работы на основе синтезированных порошков меди и палладия получен ряд композиционных материалов, а именно: композиционные ленты Pd₅Ba–Pd, цилиндрические катоды, спрессованные из композиций порошков и нанесенных покрытий из Cu–Cu₂O. Данные изделия обладают комплексом физических параметров, а также долговечностью, которые обуславливают перспективность их применения в малогабаритных вакуумных сверхвысокочастотных приборах СВЧ-приборах и в CO₂-лазерах.

Значимость для науки

Все защищаемые автором диссертации положения являются новыми и имеют важное теоретическое и практическое значение, а именно:

– для реакции гидрокарбонильного каталитического восстановления Cu(II) → Cu(I) определены уравнение и кинетические зависимости её протекания, а также установлены

закономерности процесса от температуры синтеза и концентрации ионов хлора, обуславливающие форму и полноту восстановления Cu(I);

– показано, что концентрации палладия в растворе, а также соляной кислоты, условия проведения гидрокарбонильного процесса, в частности, температура, влияют на размеры частиц получаемых порошков палладия, их насыпную плотность и термическую устойчивость. В частности, при проведении гидрокарбонильного процесса при температуре 80 °С с исходной концентрацией металла в растворе 80 г/дм³, соляной кислоты – 1 моль/дм³ можно получить устойчивые к окислению до температуры 500 °С порошки Pd с размером частиц более 2 мкм и насыпной плотностью до 2 г/см³. В случае необходимости устойчивости к окислению порошков палладия до 200 °С, размера частиц менее 1 мкм и насыпной плотности порядка 1 г/см³ гидрокарбонильный процесс необходимо проводить при температуре 20 °С, содержании металла в исходном растворе до 40 г/дм³ и концентрации соляной кислоты до 10 моль/дм³;

– решена важная проблема удаления из растворов, содержащих тяжелые цветные металлы, а также железо, кобальт, никель, до 95 % меди, в ходе гидрокарбонильного восстановления. Предложенная схема процесса обеспечивает степень протекания реакции Cu(II) → Cu(I) более 98 %, степень осаждения Cu(I) выше 96 %, при этом металлические порошки имеют размер частиц от 0,5 до 10 мкм.

Значимость для производства

Несомненным достоинством работы является большая практическая, внедренческая составляющая:

– гидрокарбонильная технология прошла комплексную апробацию в части её использования при получении высокочистых дисперсных порошков меди и палладия. Это позволило обеспечить степень извлечения данных металлов до 90 %, установить возможность регенерации исходного раствора и, как следствие, обеспечить высокую экологичность данного процесса;

– впервые из высокочистых микронных порошков меди и палладия, полученных по гидрокарбонильной технологии, изготовлены композиционные ленты для циклических вторично-эмиссионных катодов и каталитические покрытия на наружных поверхностях композиционных электродов. Проведённые испытания показали, что активность полученных каталитических покрытий значительно выше, чем у аналогов, выращенных на поверхности одного металла. Использование данных катализаторов уменьшает степень

диссоциации углекислого газа, применение регенератора из $BaAl_4$ понижает степень диссоциации азота в молекулярных лазерах состава $CO_2:N_2:He:He$.

Также теоретические и экспериментальные разработки и методики используются в учебном процессе КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Рекомендации по использованию результатов работы

По результатам представленных исследований рекомендуется получение меди и палладия из жидких отходов радиоэлектронных и приборостроительных производств. При этом данные металлы в дальнейшем могут быть успешно переработаны в высокочистые порошки, гранулометрический состав которых приемлем для производства композиционных изделий методом прессования и прокатки. Полученные гидрокарбонильным методом медь и палладий высокой дисперсности могут стать основными исходными материалами в серийном производстве наноструктурированных катодов и катализаторов.

Замечания по диссертации

1. Нет метрологической проработки исследования. Диссертационная работа не содержит главу с описанием использованных методов исследования, не определены погрешности измеряемых величин, не приведены нормативные документы, согласно которым проводятся испытания, и нормативные документы на используемые и получаемые материалы. При этом встречаются следующие фразы: «стандартные методы оптической микроскопии, спектрального и химического анализа» (с. 13 автореферата); «наибольшая монодисперсность» (с. 89); «порошки Pd высокой чистоты и дисперсности» (с. 16 автореферата). Размеры полученных порошков приводятся до тысячных долей микрометра (например, с. 78 и с. 85).
2. В работе определение размерных характеристик полученных порошков проведено только на основе косвенных измерений. Нет ни одной прямого исследования методами оптической или электронной микроскопии.
3. Нет объяснения или предположения, почему концентрация металла, температура, содержание этанола или ацетона, количество палладия влияют на размер и форму получаемых частиц (гл. 3).

Перечисленные выше замечания носят дискуссионный характер и не оказывают существенного влияния на научное содержание работы и не меняют высокой оценки диссертации Максимова В.В.

Заключение

Считаю, что работа Максимова В.В. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и представляет собой самостоятельное законченное исследование, в котором содержится решение важной научной задачи: гидрокарбонильное получение высокодисперсных порошков меди и палладия из отходов промышленного производства. Необходимо отметить практическую перспективу полученных соискателем результатов, заключающуюся в получении изделий для вакуумной, газоразрядной и лазерной техники.

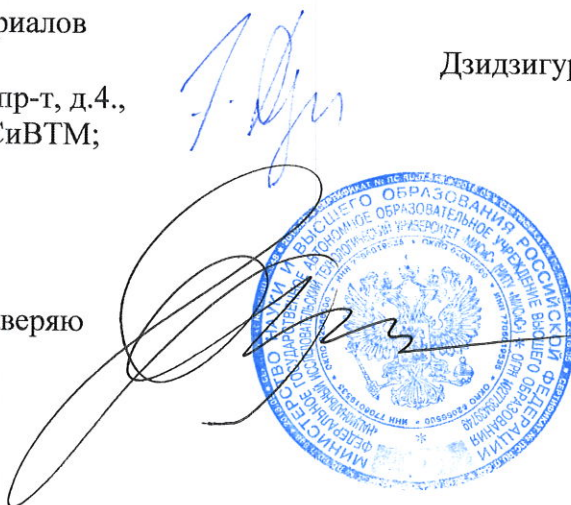
Автореферат полностью отражает содержание работы. Работа многократно апробирована на научных конференциях, основные результаты исследований опубликованы в научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемый ВАК при Минобрнауки. Печатные работы полно и адекватно отражают содержание диссертации.

Диссертация Максимова В.В. соответствует научной специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» и требованиям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Максимов Владимир Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Доцент кафедры Функциональных наносистем и
высокотемпературных материалов
НИТУ «МИСиС», д.т.н
119049 Москва, Ленинский пр-т, д.4.,
НИТУ «МИСиС», каф. ФНСиВТМ;
тел. (499) 237-22-26;
avrore@gmail.com

Дзидзигури Элла Леонтьевна

Подпись Дзидзигури Э.Л. заверяю



08.05.2019