

## ОТЗЫВ

официального оппонента Кудинова Владимира Владимировича о диссертационной работе Ушакова Анатолия Васильевича на тему: «Плазмохимический синтез нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

**Актуальность работы** основана на том, что на протяжении последних десятилетий постоянно растет интерес к наноразмерным системам, благодаря их уникальным свойствам. Наноразмерные материалы применяются в промышленности, при производстве керамики, катализаторов, присадок к маслам, магнитных материалов, абразивов. В последнее время наночастицы начали активно использовать в медицине, микроэлектронике и энергетике. Перед разработчиками встают проблемы получения стабильных неагломерированных наночастиц с заданным размером, химическим составом и морфологией. Одним из наиболее развитых и перспективных методов синтеза наночастиц является плазмохимический метод. Данный метод является наиболее производительным, позволяет проводить синтез наноразмерных соединений практически в любых средах, давлениях, является хорошо управляемым и экономичным. Особенностью плазмохимического синтеза наночастиц при низких давлениях является возможность получать высокоионизированную плазму с частицами высокой энергии, способствующей получению наночастиц с уникальными свойствами.

В представленной диссертационной работе решается ряд проблем, связанных с генерацией и удержанием плазмы высокой энергии, с синтезом наночастиц заданного размера и химического состава, с созданием математических моделей приэлектродных областей дугового разряда, поэтому, безусловно, она актуальна.

**Научная новизна работы** Ушакова А.В. подтверждается следующими результатами:

1. Установлена корреляционная связь между зависимостями вычисленного из рентгенограмм среднего размера наночастиц и напряжения на разрядном промежутке дугового испарителя от давления газовой смеси на основе кислорода, азота, ацетилена и

аргона в плазмохимическом реакторе. В диапазоне давлений 10-200 Па полученные зависимости аппроксимируются кривой Пашена.

2. Предложена математическая модель физических процессов в прикатодной области вакуумной дуги. Показано, что термические процессы поддерживаются искровыми разрядами в среде металлического пара материала катода с образованием лавинно-стримерного перехода и для разработки технологии достаточно учитывать только параметр подобия  $pd$ .

3. При помощи исследования удельной поверхности нанопорошков, микроскопического исследования распределения наночастиц по размерам и математического моделирования процессов теплообмена капли в прикатодной области вакуумной дуги установлен механизм смешанного коагуляционного и диффузионного формирования наночастиц из кластерной плазмы и пересыщенного пара.

4. Установлен механизм влияния теплового состояния катода на дисперсность получаемых наноматериалов. Повышение температуры катода приводит к увеличению среднего размера наночастиц от 10 до 30 нм, что связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

5. Выявлена роль концентрации и сорта реакционного газа в газовой смеси на формирование кристаллических фаз нанодисперсных материалов плазмохимического синтеза. Карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC определяется отношением C/H в молекулах используемых углеводородов. При синтезе TiO<sub>2</sub> высокая концентрация O<sub>2</sub> помогает в формировании анатаза, в то время как уменьшение концентрации O<sub>2</sub> способствует росту фазы рутила.

6. Введение наноразмерных порошков CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, в поликристаллические ВТСП YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> приводит к созданию композитов нового типа с наноразмерными дефектами в виде капель и усов. Изучение сверхпроводящих свойств полученных композитов выявило существенное увеличение плотности критического тока и пик эффект в области сильных магнитных полей.

**Практическая значимость работы** заключается в следующих результатах:

1. Разработана математическая модель, предложена программа для ЭВМ и найдено численное решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для оценки взаимодействия крупных капель с нагретым буферным газом в прикатодной области дугового разряда низкого давления.

2. Предложена программа для ЭВМ, позволяющая оценить эффективность разрабатываемых плазменно-дуговых испарителей для синтеза нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов.
3. Разработана математическая модель, предложена программа для ЭВМ и найдено численное решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для изучения физических процессов прикатодной области вакуумной дуги.
4. Создан плазмохимический реактор низкого давления для синтеза нанодисперсных материалов металлов, сплавов и химических соединений.
5. Разработана конструкция модуля для получения нанокomпозиционных порошковых материалов.
6. Определены технологические параметры для синтеза нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов.
7. Заслуга автора работы в том, что им предложены способ (патент № 2468989) и устройство (патент № 2167743) для получения нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления, способ (патент № 2477763) и устройство (патенты № 2486990, №2556185) для получения нанокomпозиционных порошковых материалов.
8. Определены области применимости наноматериалов плазмохимического синтеза в области создания фотокаталитических материалов, нанокomпозиционных сверхпроводящих порошковых материалов.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации** подтверждается качественным и количественным согласованием результатов теоретических исследований с проведенными экспериментальными исследованиями.

В работе использованы современные методы математического и компьютерного моделирования взаимодействия плазменного потока с микрокапельной фракцией, развития электрического разряда в пароплазменной смеси, экспериментального исследования высокотемпературных и высокоскоростных дуговых процессов. Для проведения исследования полученных порошков и покрытий использованы современные методы изучения физико-химических характеристик материалов.

Результаты работы прошли апробацию при выполнении контракта с INTAS-AIRBUS Toulouse France, АО «Информационные спутниковые системы» г. Железногорск Красноярского края, министерством образования и науки Российской Федерации г. Москва.

### **Замечания.**

1. Средний размер частиц TiC практически не зависит от давления до 75 Па в плазмохимическом реакторе (рис. 3.5 диссертации и рис.4 автореферата). Почему и за счёт чего удельная поверхность TiC при давлении от 40 до 60 Па увеличивается в 9 раз, если размер частиц постоянен (рис.5.13 диссертации и рис. 16 автореферата).
2. На рис.5.13 диссертации и рис. 16 автореферата приведена зависимость удельной поверхности нанопорошка TiC от давления в плазмохимическом реакторе. “Как следует из полученных результатов, величина удельной поверхности порошка TiC стремительно достигает максимального значения 190 м<sup>2</sup>/г при давлении 60 Па и дальнейшее увеличение давления не приводит к какому-либо заметному изменению величины удельной поверхности”. Что происходит при давлении 60 Па. Почему перестаёт увеличиваться удельная поверхность порошка?
3. Зачем надо испарять частицы размером 10 нм (заключение 5 диссертации и вывод 5 автореферата)? Они и так уже нано?
4. Недостатком диссертации является ограниченность круга проанализированных автором библиографических источников, отсутствует сравнительная характеристика предлагаемого метода и существующих плазмохимических методов синтеза наноматериалов в дуговом разряде низкого давления. Нет характеристик существующих нанопорошков оксидов нитридов и карбидов титана и циркония. Нет упоминания о достижениях в области создания плазмохимических комплексов.
5. Во 2-ой главе недостаточно представлены методики экспериментов и в автореферате они отсутствуют. Как рассчитывались средние размеры частиц по данным рентгенофазового анализа, как определялась функция плотности вероятности по гистограммам?
6. В 3-ей главе нет обсуждения причины появления минимума на экспериментальных графиках среднего размера наночастиц при различных давлениях газовой смеси.

### **Заключение.**

В целом, диссертация Ушакова Анатолия Васильевича соответствует специальности 05.16.06 – “Порошковая металлургия и композиционные материалы”, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании теоретических и экспериментальных исследований, выполненных автором, внесён основополагающий вклад в решение проблемы создания научных основ

плазмохимического синтеза нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов, имеющая важное социально-экономическое и хозяйственное значение.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Ушаков Анатолий Васильевич достоин присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Главный научный сотрудник ИМЕТ РАН,  
доктор технических наук, профессор

В.В. Кудинов  
14.11.2016

Подпись В.В. Кудинова удостоверяю  
Учёный секретарь ИМЕТ РАН,  
кандидат технических наук



О.Н. Фомина

Кудинов Владимир Владимирович – главный научный сотрудник ИМЕТ РАН, доктор технических наук, профессор

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, ИМЕТ РАН, Лаборатория № 25

Тел.: +7(499) 135-86-61,

e-mail: [kudinov@imet.ac.ru](mailto:kudinov@imet.ac.ru)