

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ухиной Арины Викторовны «Структурно-морфологические особенности формирования металл-алмазных композиций», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Научно-квалификационная работа Ухиной Арины Викторовны изложена на 117 страницах, содержит 12 таблиц и 65 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, глав результатов и обсуждений, выводов и списка литературы, включающего 188 источников.

Актуальность темы связана с тем, что алмаз обладает набором уникальных свойств, которые делают его перспективным кандидатом для получения композиционных материалов на его основе. Так, благодаря наличию у алмаза ряда таких характеристик, как высокая твердость, теплопроводность и химическая инертность, композиции на его основе широко используются для создания целого ряда функциональных материалов (теплопроводящие элементы, абразивные материалы). Однако, поскольку порошки алмазов не поддаются компактированию, то для создания практически важных изделий обычно используется металл-связка (медь, алюминий). При создании таких композиций существует проблема образования пор на границе фаз металл-алмаз.

В настоящее время в литературе описано 2 основных способа решения этой проблемы: непосредственное нанесение на поверхность алмаза карбидного (металлического) покрытия и (или) добавление карбидообразующих элементов непосредственно в медную матрицу. Имеется большое количество публикаций, посвященных синтезу медно-алмазных композитов с использованием различных методов. Тем не менее, до сих пор мало изученными остаются вопросы, связанные с изучением морфологических и фазовых характеристик, протекающих в процессе формирования металлсодержащих покрытий на поверхности алмаза, что, несомненно, является одним из существенных факторов, определяющим в конечном итоге свойства получаемых материалов. Поэтому диссертационная работа А.В. Ухиной является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

Научная ценность и новизна работы заключается в следующем:

Результаты проведенных исследований позволяют достигнуть более глубокого понимания физико-химических процессов, происходящих при формировании металлических и карбидных покрытий с контролируемой морфологией и составом на

поверхности алмаза, что необходимо для создания высокотеплопроводящих композиционных материалов.

В процессе выполнения исследований получены следующие данные.

1. Установлены факторы, определяющие микроструктурные и морфологические особенности металлсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессах химического осаждения из газовой фазы, электроискрового спекания и горячего прессования. На основе полученных алмазов с модифицированной поверхностью получены композиционные материалы «медь-алмаз» и определена их теплопроводность.
2. Предположено, что в процессе взаимодействия никеля с алмазом происходит образование жидкоподобной фазы при температуре 900°C, что ниже температуры никель-графитовой эвтектики или температуры плавления никеля.

Практическая ценность работы определяется тем, что:

1. Показана возможность применения метода электроискрового спекания и горячего прессования для получения металлсодержащих покрытий на поверхности алмаза;
2. Получен композиционный алмазсодержащий материал с теплопроводностью 420 Вт/м·К.

Достоверность работы обеспечена использованием современных методов электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термического анализа и измерений теплофизических параметров. Основные результаты работы прошли апробацию на российских и международных конференциях и представлены в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

Во введении представлено обоснование актуальности темы научно-квалификационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе научно-квалификационной работы представлен литературный обзор по теме исследования. Глава разбита на разделы «Взаимодействие в системах металл-углерод», «Синтез композиционных материалов на основе системы металл-алмаз» и «Методы консолидации композиций металл-алмаз».

Во второй главе описаны экспериментальные методики получения и исследования композиционных материалов на основе алмазов, а также приведены характеристики исходных реагентов и материалов. Представленные данные

показывают, что эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов.

В третьей главе описано взаимодействие порошков никеля и алмаза при их нагреве, а также получение никельсодержащих покрытий на алмазах методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой (RCVD). Предполагается, что при нагреве порошков на контакте частиц никеля и алмаза образуется пересыщенная фаза, являющаяся результатом насыщения углеродом кристаллической решетки никеля. Установлено, что методом RCVD (с использованием никелцена в качестве прекурсора) возможно получение никельсодержащих покрытий на поверхности алмаза. Состав и морфология полученных покрытий зависят от условий их получения (общего давления в камере и времени обработки).

В четвертой главе описано получение вольфрамсодержащих покрытий на алмазных частицах методами спекания порошков вольфрама и алмазов (с использованием методов электроискрового спекания – SPS – и горячего прессования), а также химического осаждения из газовой фазы – RCVD. Проведенные эксперименты по спеканию порошков вольфрама (оксида вольфрама) и алмазов показали, что однородные покрытия на поверхности алмаза формируются через 10 минут обработки при температуре 1000°C. Предложен механизм формирования покрытия за счет хемосорбции и восстановления летучего оксида WO_3 с последующей реакцией карбидизации. Изучены морфологические характеристики вольфрамсодержащих покрытий, формирующихся на поверхности алмаза в процессе RCVD. Установлена последовательность формирования карбидных фаз на поверхности алмаза.

В пятой главе описано получение композиционных материалов «медь-алмаз» с использованием алмазов с модифицированной поверхностью и без предварительной модификации поверхности. Установлено, что модификация поверхности алмазов приводит к увеличению теплопроводности композитов медь-алмаз в 2,8 раза в сравнении с теплопроводностью композитов медь-алмаз с использованием алмазов без покрытий.

В шестой главе представлены результаты получения и исследования пористых частично графитизированных материалов на основе наноалмазов. Установлено, что каталитическая активность никеля приводит к графитизации и быстрому росту графитовых пластинок в процессе спекания, что приводит к уменьшению удельной поверхности пористых углеродных материалов после растворения никеля. Показана возможность получения пористых углеродных материалов путем компактирования порошка наноалмазов без добавок.

Заключение и выводы отражают основные итоги научно-квалификационной работы.

Научно-квалификационная работа Ухиной А.В. соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела по пунктам 3, 7 и 8.

Представленная работа является целостной и логично структурирована, однако при знакомстве с ней возникли следующие пожелания и вопросы.

1. На стр. 62 на рисунке представлены данные просвечивающей микроскопии сегментов нанотрубок. Для подтверждения предложенного механизма роста нанотрубок полезно было бы представить данные о структуре основания и «шапки» нанотрубок.

2. На стр. 81 указано, что при спекании смесей Al_2O_3 и WO_3 не образуется карбидов и присутствует только вольфрам. В чем причина отсутствия карбидов в образце?

3. При описании реагентов в Главе 2 не описано происхождение порошков синтетических алмазов MBD10 и MBD12. К тому же их должно быть три?

4. Таблица 9 в диссертации (3 в автореферате) – как определялась относительная плотность в «смесевых» образцах? И что означает «SPC» в колонке «Метод получения покрытия»? В каком смысле относительная плотность важна в связи с теплопроводностью? Желательно было бы дополнительно пояснить комментарии автора к этим результатам.

5. В большинстве экспериментов использовались высокочистые вещества, однако чистота наноалмазов составляла 91 %. Каков состав примесей и как они могут повлиять на результаты исследований в Главе 6? И остаются ли наноалмазы «алмазами» после описанных опытов?

6. Углеродные нанотрубки появлялись только в некоторых экспериментах? Это попутный результат, который стоит особняком от основного направления работы?

7. Тексты диссертации и автореферата очень хорошо отредактированы и форматированы, однако оппонент обнаружил несколько опечаток (например, стр. 81) и невыделенных абзацев (стр. 32, 33, 37, 40, 41).

Заданные вопросы и высказанные замечания не снижают значимости, достоверности и новизны полученных результатов и выводов данной работы. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а основные данные работы представлены в 19-и публикациях (в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК и 13 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях). По актуальности тематики, достоверности и новизне полученных

данных диссертационная работа «Структурно-морфологические особенности формирования металл-алмазных композиций» удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор, Ухина А.В, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Доктор физико-математических наук, профессор,
Главный научный сотрудник
Лаборатории аэрофизических исследований
дозвуковых течений
ФГБУН Институт теоретической и прикладной
механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения РАН

Бардаханов Сергей Прокопьевич

630090, Россия, г. Новосибирск
ул. Институтская 4/1
bardnsk@gmail.com

Подпись г.н.с. ИТПМ СО РАН
д.ф.-м.н. Бардаханова С.П. заверяю
Ученый секретарь
ФГБУН Институт теоретической и прикладной
механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения РАН,
кандидат физико-математических наук



Ю.В. Кратова

28.10.2019