

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations):
02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

УТВЕРЖДАЮ

Проректор федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
по научной работе и инновациям
д.х.н., профессор



М.С. Юсубов

«25» ноября 2019 года

ОТЗЫВ

ведущей организации 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

В настоящее время активно разрабатываются технологии изготовления конкурентоспособных синтетических алмазов и функциональных материалов на их основе, имеющих эксплуатационные свойства, не уступающие природным алмазам. В этой связи актуальной является диссертационная работа Ухиной А.В., посвященная исследованию структурных и морфологических особенностей металл-алмазных композиций. Целью этой диссертационной работы являлось исследование фазовых и морфологических превращений в системах металл (Ni, W, Mo)-алмаз при модификации поверхности алмаза методами химического осаждения из газовой фазы, электроискрового спекания и горячего прессования, а также изучение влияния модифицирования поверхности алмаза на теплопроводность композитов медь-алмаз. Выбранные объекты исследования — алмазы микронных размеров с модифицированной металлами поверхностью (Ni, W, Mo) и полученные на их основе композиты «медь-алмаз». Научная

работа Ухиной А.В. вносит вклад в понимание физико-химических процессов, протекающих на границе металл/алмаз, которые являются определяющими для функциональных свойств (твердость, износостойкость, теплопроводность, коэффициент термического расширения) композитов на основе алмаза. Значимость работы также подтверждается поддержкой исследований грантами РФФИ, стипендиями Президента РФ и Правительства РФ.

Оценка научной новизны и практической значимости работы

Впервые были получены металлсодержащие (Ni, W, Mo) покрытия на поверхности алмаза методами электроискрового спекания, горячего прессования (с использованием металлических порошков W и Mo, а также оксида вольфрама WO_3 в качестве источников металла), а также химическим осаждением из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой (с использованием никелогена $Ni(C_5H_5)_2$ и карбонила вольфрама $W(CO)_6$ в качестве прекурсоров). Установлены факторы, определяющие микроструктурные и морфологические особенности металлсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессах химического осаждения из газовой фазы, электроискрового спекания и горячего прессования.

Из полученных алмазов с модифицированной поверхностью методами горячего прессования и электроискрового спекания консолидированы композиционные материалы «медь-алмаз», определена их теплопроводность и исследовано влияние метода модификации поверхности алмаза и фазового состава покрытий на теплопроводность композитов «медь-алмаз». Получен композиционный алмазсодержащий материал с высокой теплопроводностью 420 Вт/м·К.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается корреляцией результатов, полученных с применением необходимого комплекса современных физико-химических методов: рентгенофазовый анализ (РФА), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ), измерения теплопроводности консолидированных композитов «медь-алмаз». Основные результаты диссертации опубликованы в 19 работах: 6 статей в научных журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science, Scopus, РИНЦ и 13 тезисов докладов и статей в сборниках трудов российских и международных конференций.

Общая характеристика работы

Диссертация Ухиной А.В. логично структурирована и состоит из введения, шести глав, выводов, перечня сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (188 наименований). Полный объем диссертации составляет 117 страниц, содержит 65 рисунков и 12 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Во Введении изложена актуальность темы работы, степень ее научно разработанности в мире к настоящему времени. Представлено описание цели и задач исследования, новизны, практической значимости, степени достоверности полученных результатов. Сформулированы положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

Глава 1 посвящена анализу известных литературных данных по тематике исследования и состоит из 4 разделов, описывающих аллотропные формы углерода, взаимодействия в системах «металл-углерод», процессы формирования металлических покрытий на кристаллах алмаза. Особое внимание уделено подробному обзору методов высокотемпературной консолидации объемных металл-алмазных композитов. В результате достаточно подробного анализа логично обоснованы актуальность выбранной темы исследования, цель и задачи работы.

Глава 2 диссертации содержит описание объектов и методов экспериментальных исследований. Охарактеризованы исходные реагенты и применяемые материалы. Описаны методы, примененные для получения композиционных материалов «металл-алмаз»: формирование металлсодержащих покрытий на поверхности алмазов химическим осаждением из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой; электроискровое спекание и горячее прессование. Изложены примененные физико-химические методы анализа: СЭМ и ЭДС, РФА, СКР, ПЭМ, определение теплопроводности методом лазерной вспышки, термический анализ, термический анализ (ДСК и ТГ), измерения удельной поверхности классическим методом Брунауэра-Эммета-Теллера.

Глава 3 описывает результаты исследований взаимодействия в системе «никель-алмаз» в условиях электроискрового спекания и химического осаждения из газовой фазы (RCVD) при температурах ниже температуры плавления никеля или никель-графитовой эвтектики. Показано, что при спекании порошков никеля и алмазов методом электроискрового спекания на поверхности алмазов образуются островковые никельсодержащие отпечатки, являющиеся результатом образования пересыщенного твердого раствора на границе металл-алмаз при спекании и его распада при охлаждении

на никель и графит. Установлено, что методом RCVD с использованием никелоцена в качестве прекурсора возможно получение различных по составу и морфологии никельсодержащих покрытий на поверхности микрокристаллов алмаза. Установлено, что при спекании смеси порошков взаимодействие между никелем и алмазом происходит уже при температуре 900 °С.

Глава 4 состоит из двух разделов. В первом излагаются результаты исследований взаимодействия порошков вольфрама, оксида вольфрама WO_3 , молибдена с алмазом при электроискровом спекании и горячем прессовании. Для определения источника углерода, участвующего в восстановительных процессах, был проведен эксперимент с использованием оксида алюминия Al_2O_3 вместо алмазов. Установлено, что методом электроискрового спекания возможно получение тонких металлсодержащих покрытий на поверхности алмаза уже через 10 минут обработки, в случае горячего прессования — через 30 минут, что объясняется различными механизмами нагрева в процессе спекания.

Второй раздел главы 4 описывает формирование W-содержащих покрытий на поверхности алмазных кристаллов методом RCVD с использованием карбонила вольфрама в качестве прекурсора. Исследованы фазовый состав и морфология данных покрытий, установлена стадийность образования карбидных фаз в процессе получения покрытий на алмазах. Установлено, что после 30 мин процесса RCVD на поверхности алмаза образуется неоднородное покрытие, состоящее из карбида вольфрама WC; увеличение времени выдержки до 60 мин приводит к образованию на поверхности алмаза сплошного покрытия из карбидов вольфрама WC, W_2C и металлического вольфрама.

В Главе 5 представлены результаты исследований по консолидации композиционных смесей «медь-алмаз» для получения теплопроводящих материалов и по характеристике их кристаллической структуры и фазового состава, микроструктуры. Определены зависимости теплопроводности, относительной плотности полученных композитов «медь-алмаз» от условий спекания. Наибольшая теплопроводность (340 Вт/(м·К) и 420 Вт/(м·К)) получена для образцов, синтезированных с использованием алмазных частиц размером 50 мкм с вольфрамсодержащим покрытием, полученным методом RCVD, и для образцов, спеченных методом SPS из алмазных частиц размером 200 мкм с молибденсодержащим покрытием, синтезированных также методом SPS.

Глава 6 описывает получение и свойства пористых материалов, синтезированных из наноалмазов и смеси порошков «никель-наноалмазы» методами электроискрового спекания и горячего прессования. Определялись степень графитизации, удельная поверхность таких образцов. Установлено, что использование никеля способствует

графитизации наноалмазов, однако удельная поверхность пористых материалов, полученных после селективного растворения никеля, значительно ниже удельной поверхности исходных наноалмазов. В то же время, при спекании порошка наноалмазов без никеля удельная поверхность спеченных материалов увеличивается с ростом температуры спекания.

Основное содержание и выводы исследований, представленные в автореферате и публикациях автора, соответствуют содержанию диссертации. Оформление диссертации соответствует требованиям ГОСТ и ВАК Минобрнауки России.

Полученные результаты являются новыми научными знаниями, относящиеся к таким областям специальности 02.00.21 химия твердого тела как разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов, разработка новых видов и типов твердофазных соединений и материалов, изучение твердофазных химических реакций и активирования твердофазных реагентов, установление «состав-структура-свойство» для твердофазных материалов, изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Вместе с тем, к диссертационной работе Ухиной А.В. имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. Чем объясняется высокая теплопроводность 420 Вт/(м·К) композита медь-алмаз, консолидированного из частиц алмаза с молибденовым покрытием (таблица 9) и имеющего низкую относительную плотность (79%)? Почему более плотные композиты из частиц алмаза с вольфрамовым покрытием (91% и 97%) имеют меньшую теплопроводность: 340 Вт/(м·К) и 310 Вт/(м·К) соответственно?

2. В разделах 1.2.2 (рис.6, рис.7), 3.1 описан эффект каталитического травления на поверхности алмаза (рис.27, рис.28), который связывается с удалением атомов углерода в местах контакта с Ni-частицами в диапазоне температур от 750°C до 1300°C с образованием ямок травления. Какие ограничения накладывает этот эффект на процессы консолидации и функционального применения исследуемых композитов?

3. Название раздела 2.2.1 не совсем удачно, тавтологическое.

4. Термин «рентгенограммы» (в подписях к рисункам 29, 37, 39, 46, 50, 51,56, 62) применен не корректно; правильно применять «дифрактограммы».


Указанные замечания не являются принципиальными, не ставят под сомнение основные полученные результаты и выводы научного исследования А.В. Ухиной.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Ухиной А.В. «Структурно-морфологические особенности формирования металл-алмазных композиций» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, указанным в п.п. 9-11, 13.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 28.08.2017). Ухина Арина Викторовна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» (НОИЦ НМНТ) Инженерной школы новых производственных технологий (ИШНПТ) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» 22 ноября 2019 г., протокол №5.

Директор Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор технических наук, профессор


Хасанов Олег Леонидович

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, г.Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: khasanov@tpu.ru
Тел. +7(3822)42-72-42

Ученый секретарь Национального исследовательского Томского политехнического университета


Ананьева Ольга Афанасьевна
23.11.197.