

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор АО «Наука и инновации»- управляющей организации АО «ВНИИХТ»,

доктор экономических наук

А.В.ИВАКИН

«14» марта 2018 г.



## ОТЗЫВ

### ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**на диссертацию В.А.Попова «Разработка способов получения и улучшения свойств композиционных материалов с применением нанопорошков», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.08 – «Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)»**

**Актуальность работы.** Создание новых материалов с заранее заданными свойствами – это основа развития науки и техники. Современная промышленность запрашивает новые материалы с такими свойствами, которые недостижимы в обычных металлах, сплавах, полимерах и т. п. Наноструктурные металлы и сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, повышенной прочностью при одновременно высокой пластичности, что дает возможность создавать принципиально новые конструкционные и функциональные материалы. Нанотехнологии включены в перечень критических технологий Российской Федерации, что указывает на важность проблемы создания наноматериалов. Исследования в области разработки нанокomпозиционных материалов ведутся практически во всех научных центрах. Отличительной особенностью нанопорошков, включая наноалмазы, является их агломерация. Размещение агломератов, обладающих пониженной прочностью, в металлической матрице приводит к снижению прочностных показателей. Однако широкого распространения металломатричные композиты с наноалмазными упрочняющими час-

тицами не получили также и вследствие того, что наноалмазы находились в агломерированном состоянии, что снижало прочностные показатели.

Именно поэтому весьма актуальны исследования, направленные на разработку композитов с неагломерированными упрочняющими частицами, позволяющими повысить уровень механических характеристик. Нанокompозиты могут в потенциале совместить все преимущества наноматериалов и композитов и продемонстрировать более высокий уровень эксплуатационных характеристик, поэтому разработке нанокompозитов в последнее время уделяется повышенное внимание.

**Целью диссертации Попова В.А.** является разработка научно обоснованных способов получения композиционных материалов с применением нанопорошков для повышения механических характеристик, в том числе способов получения композитов с неагломерированными упрочняющими наночастицами.

### **Научная новизна**

Особо можно отметить следующие результаты работы, обладающие научной новизной.

1. Предложен механизм трансформации агломерированных алмазных нанопорошков в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН) при термической обработке в вакууме. Показано, что при отжиге в первую очередь трансформации подвергаются алмазные частицы, находящиеся на поверхности агломератов. В промежуточном состоянии агломерат состоит из алмазного ядра, покрытого луковичнообразными углеродными наночастицами.

2. Установлено, что при взаимодействии наночастиц алюминия с поверхностью частиц карбида кремния при температуре 300 °С частицы алюминия, принимая форму, аналогичную капле вязкой жидкости на смачиваемой поверхности, образуют с карбидом кремния протяженную контактную поверхность. На основании этого явления повышенной смачиваемости карбида кремния металлическими наночастицами были получены металломатричные композиты.

3. Показано, что фазовые превращения в материале матрицы при механическом легировании приводят к полному раздроблению самых мелких агломератов алмазных наночастиц. Это позволило разработать композиты с неагломерированными упрочняющими наноалмазными частицами.

4. Установлено влияние размера упрочняющих алмазных частиц на температуру начала химической реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия: реакция между алюминиевой матрицей и неагломерированными наноалмазными частицами размером 4-6 нм начинается уже при 450 °С, увеличение размера алмазных частиц до 10-60 мкм приводит к повышению температуры начала реакции до 600-900 °С.

5. Обнаружено и исследовано ускоренное окисление при комнатной температуре металлматричных композитов (ММК) с медной, никелевой и алюминиевой матрицами при введении в них более 25 об. % упрочняющих алмазных наночастиц. Показано, что в ММК с медной матрицей образуется оксид одновалентной меди (закись меди), являющийся токсичным для морских организмов. На основании этого эффекта предложены материалы для систем защиты морских сооружений от биообрастания.

6. Установлено снижение интенсивности отражения рентгеновского излучения от неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице при исследованиях с применением традиционных методов рентгенофазового анализа. Разработана модель, объясняющая это явление. Разработана методика идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в алюминиевой матрице с применением синхротронного излучения. Эта методика позволяет регистрировать даже слабые сигналы от неагломерированных наноалмазных частиц (слабый дифракционный алмазный пик 311, который не заслоняется дифракционными алюминиевыми пиками 222 и 400). Предложена методика определения наноалмазов в имеющей близкие параметры кристаллической решетки медной матрице с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На электронограммах выявлены различия в отражениях от медной микрокристаллической структуры и алмазных наночастиц. Эти различия позволяют уверенно идентифицировать каждую из этих фаз.

7. Разработан и исследован способ получения металлматричных композиционных материалов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными *in situ* синтезом непосредственно в металлической матрице в процессе механического легирования. Применение в качестве прекурсора наноалмазных порошков (углеродного материала) позволило получить основную часть упрочняющих наночастиц карбида титана размером 10-30 нм.

Новизна работы подтверждена 12 патентами РФ.

## **Практическая значимость результатов исследований**

Особо следует подчеркнуть практическую значимость разработки технологической схемы получения металломатричных композитов с алюминиевой, медной и никелевой матрицами и неагломерированными алмазными упрочняющими наночастицами. Агломераты наноалмазов обладают пониженной прочностью; если в металлической матрице будут находиться агломераты наноалмазов, то они могут разрушаться под действием сложных нагрузок, а это приведет к образованию концентраторов напряжений и разрушению всего материала. Практическая значимость разработки композитов, в матрице которых отсутствуют агломераты наноалмазов, несомненна. Практическую значимость этого решения подтверждает разработанная технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ № 04-76-09 на изготовление порошков композиционных материалов и компактов и выпущенные экспериментальные партии композиционных материалов с металлической матрицей.

Значимым результатом с практической точки зрения является разработка нанесения покрытий из композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами. Предложено два базовых подхода: фрикционное плакирование и электрохимический метод.

Предложена технологическая схема получения методом механического легирования металломатричных композитов с медной матрицей и высоким объемным содержанием упрочняющих алмазных наночастиц детонационного синтеза, подверженных ускоренному окислению с образованием оксидов одновалентной меди (закиси меди). На основе этого разработаны материалы для защиты морских сооружений от биообрастания.

Несомненной практической значимостью обладает разработанный способ получения композита с упрочняющими наночастицами карбида титана. Способ включает *in situ* синтез наночастиц карбида титана непосредственно в металлической матрице при механическом легировании. Примененный *in situ* синтез позволяет значительно снизить или полностью устранить загрязнения на поверхности раздела «металлическая матрица – упрочняющая частица» вследствие отсутствия контакта синтезированной частицы с атмосферой воздуха.

Практическую значимость работы подтверждает то, что разработанные способы получения композитов применены при работе по контракту с компанией «Техналия» (Сан-Себастьян, Испания), выполненного в рамках проекта 7 Рамочной программы Европейского союза (соглашение о гранте 314582), а также при выполнении проекта ФЦПР номер 14.587.21.0030 «Применение синхротронного излучения для исследования металло-



матричных нанокомпозитов с объемной долей упрочняющих наночастиц от 1 до 40%, полученных по различным технологическим режимам».

**Ведущая организация рекомендует расширить применение практических результатов работы** за счет их использования на предприятиях, связанных с производством наноалмазов, таких как НПО «Электрохимприбор» (г. Лесной Свердловской области), АО ВНИИТФ (г. Снежинск Челябинской области), АО ВНИИЭФ (г. Саров Нижегородской области), НПО «Алтай» (г. Бийск Алтайского края), а также на предприятиях, связанных с производством и применением в машиностроении композиционных материалов, таких как НПО «Композит» (г. Королев Московской области), НПО «Салют» (г. Москва), АО ВНИИЖТ (г. Москва).

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений, так как обеспечена применением самых современных исследовательских методик и оборудования. Можно указать на важность применения таких методов, как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS - electron energy loss spectroscopy), растровая (сканирующая) электронная микроскопия высокого разрешения, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), рентгеновские дифракционные методы, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Кроме этого, можно указать, что достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждается их признанием научной общественностью на конференциях международного и всероссийского уровней, публикациями в рецензируемых журналах.

**Основные положения диссертации опубликованы автором в научной литературе:** опубликовано 150 работ, в том числе 1 монография, 3 главы в научных сборниках, 33 публикации в научных журналах, входящих в базы данных Scopus, WoS и перечень рецензируемых научных изданий ВАК, а также тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях и семинарах.

Так, результаты исследований трансформации наноалмазных агломерированных частиц при термической обработке в вакууме представлены в работах [1, 16, 33] из списка публикаций по теме диссертации, представленной в Приложении В (стр. 301-321); результаты исследований по разработке композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами представлены в работах 2, 7, 9, 10, 12, 15; в работах [1, 3, 11 и 14] представлена разработка способов идентификации неагломерированных наноалмаз-

ных частиц в металлической матрице; разработке способов нанесения покрытий посвящены публикации [1, 13, 15, 19, 22, 24, 26, 34, 35], а в работе [36] описаны способы применения металлических нанопорошков для формирования матрицы металломатричных композитов. Результаты исследований, представленных в диссертации, достаточно полно представлены в публикациях.

Диссертация изложена на 285 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения с общими выводами, списка литературы и приложений. Работа включает 33 таблицы, 193 рисунка. Список литературы включает 299 ссылок.

**Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации, написан хорошим научным языком.**

#### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.16.08 – «Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)», так как при ее выполнении проведены исследования, соответствующие пунктам 1.1; 1.2; 1.3; 1.5; 1.6; 1.8 паспорта специальности, а именно:

- исследовано влияния термической обработки на структуру нанодiamondов, размер которых равен 4-6 нм;
- разработаны способы получения композитов с металлической матрицей и с неагломерированными нанодiamondными упрочняющими наночастицами;
- разработан *in situ* синтез наночастиц карбида титана в металлической матрице в процессе механического легирования в планетарных мельницах;
- исследовано влияния упрочняющих наночастиц на структуру и свойства нанокompозитов;
- исследованы фазовые переходы в металлической матрице нанокompозитов;
- разработаны и исследованы процессы нанесения покрытий из нанокompозиционных материалов двумя методами: фрикционным плакированием и электрохимическим способом;
- разработаны новые и усовершенствованы существующие методы анализа структуры и свойств созданных наноматериалов, в том числе разработана методика применения синхротронного излучения (СИ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для идентификации неагломерированных нанодiamondных частиц в алюминиевой и медной матрицах.

В целом диссертация выполнена на высоком научном уровне, но как всякая объемная работа, содержащая много новых научных результатов, не свободна от недостатков.

**По работе следует высказать следующие замечания:**

1. В работе применены наномалмазы одного производителя. Не указано, применимы ли полученные результаты для наномалмазов других производителей или для нанопорошков другого химического состава.
2. Не проведен экономический анализ получения разработанных композитов.
3. Не указано, есть ли практическая значимость результатов исследования процессов графитизации агломерированных наномалмазных порошков.
4. Существуют опечатки в тексте диссертации. Термин «разбиение» можно признать неудачным.
5. Для исследования износостойкости покрытий применен только один вид исследований на машинах трения с использованием роликов. Не указано, может ли методика исследования износостойкости повлиять на результаты.
6. В главе 3 исследовано применение нанопорошков только технически чистых меди и алюминия. Не указана возможность применения нанопорошков сплавов для этих целей.
7. Не приведено подробное описание режимов компактирования.
8. В главе 2 приведены результаты исследований методом EELS. Не указано, сколько образцов было исследовано, на которых получен такой результат.

Высказанные замечания не отвергают ни одно из научных положений, выдвигаемых соискателем, и являются свидетельством большой заинтересованности рецензентов.

Важно подчеркнуть, что цель работы, намеченная соискателем, достигнута. Диссертационная работа Попова В.А. представляет собой завершенное научное исследование, нацеленное на разработку способов получения и улучшения свойств композиционных материалов с применением нанопорошков. Рецензируемая диссертация соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842.

**Общая оценка работы положительная.**

**Заключение.**

Диссертация В.А.Попова является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема получения и улучшения свойств композиционных материалов с применением нано-

порошков, имеющая важное хозяйственное значение, а также изложены новые, научно обоснованные технические и технологические решения проблемы получения и улучшения свойств композиционных материалов с применением нанопорошков, внедрение которых внесет значительный вклад в развитие страны. Автор диссертации Попов Владимир Алексеевич заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (металлургия).

Диссертация и отзыв ведущей организации АО «ВНИИХТ» обсуждены и одобрены на заседании Научно-технического совета АО «ВНИИХТ» (протокол № 4 от 14 марта 2018 г.).

Отзыв Ведущей организации подготовили:

Директор по научной работе  
АО «ВНИИХТ», доктор химических наук



А.В.Ананьев

Начальник отделения, кандидат технических наук



П.Б.Басков

Начальник лаборатории, кандидат физико-математических наук



С.А.Мельников