

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук Кокорина Валерия Николаевича на диссертационную работу Бунакова Никиты Андреевича «Особенности микроструктуры и физико-механических свойств композиционного материала на основе алюминия с углеродными нанотрубками, полученного с использованием искро-плазменного спекания», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 — «Физика конденсированного состояния» (Диссертационный совет Д 212.278.01 при ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет»)

### **Актуальность работы**

Одной из важнейших задач, стоящих в настоящий период перед промышленностью страны, является получение изделий, обеспечивающих высокие эксплуатационные и прочностные свойства, стабильность и повторяемость этих свойств, а также повышение эффективности технологических процессов их изготовления, в том числе за счет значительного улучшения потребительских характеристик уже хорошо освоенных в промышленности базовых материалов.

К одним из эффективных способов создания композиционных материалов (композитов) относится технология введения в матрицу упрочняющих дисперсных частиц или волокон. Для практического применения данных материалов необходимы системные исследования физико-механических и эксплуатационных свойств, а также структурных изменений, происходящих при введении различного рода добавок.

Сплавы на основе алюминия, обладая малой плотностью и высокой удельной прочностью, являются одними из наиболее используемых конструкционных материалов и находят свое применение во многих отраслях промышленности, таких как авиационная, автомобильная, электротехническая, атомная и др.

Наибольшее распространение получили алюмоматричные композиты, где в качестве упрочняющей фазы используются микро- и наноразмерные частицы оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), карбидов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ), углеродные, борные волокна.

Среди наноразмерных упрочнителей особое место занимают многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Их уникальные свойства могут служить основой для появления материалов с высокой удельной прочностью, анизотропной тепло- и электропроводностью и другими сочетаниями физико-механических свойств.

На сегодняшний день для создания композиционных материалов преимущественно используют методы порошковой металлургии. Важная роль в подготовке композитов отводится процессу спекания, обеспечивающего образование плотноупакованной бездефектной структуры. В последнее десятилетие интенсивно развивается метод искро-плазменного

спекания (ИПС) порошковых материалов с высокой кинетикой процесса консолидации.

Основной задачей при совместной консолидации компонентов композита является получение объемных образцов с заданной структурой, фазовым составом, обладающих низкой пористостью и необходимыми физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Поскольку МУНТ обладают высокой поверхностной энергией, наблюдаются проблемы гомогенного (равномерного) распределения их в матрице. При этом необходимо исключить деструкцию МУНТ и образование карбидов, так как в зависимости от характера процесса получения композита МУНТ могут быть подвергнуты длительным выдержкам структуры композита при высоких температурах, давлениях в контакте с расплавленным металлом, что может отрицательно повлиять на свойства композиционного материала.

При этом следует отметить, что исследования композитов с углеродными наноструктурами, позволяющие выделить особенности формирования микроструктуры и свойств таких материалов для практического применения в авиационной, атомной промышленности, микроэлектронике и других наиболее важных отраслях науки и техники, представлены в настоящее время в ограниченном объеме.

Исходя из вышесказанного, актуальность настоящей диссертационной работы – несомненна и определена необходимостью разработки и расширения теоретических и экспериментальных подходов к освоению технологии получения алюмоматричных композитов с МУНТ. Разработка и исследование структурирования материалов с МУНТ позволят создать рациональные подходы в получении новых материалов, обладающих одновременно как малой плотностью, так и высокой удельной прочностью.

Таким образом, задачи, решению которых посвящена диссертационная работа Бунакова Н.А. на тему: «Особенности микроструктуры и физико-механических свойств композиционного материала на основе алюминия с углеродными нанотрубками, полученного с использованием искроплазменного спекания», являются **актуальными**.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация Бунакова Н.А. состоит из введения, шести глав, заключения и библиографического списка. Текст диссертации включает 159 страниц машинописного текста, 88 рисунков, 12 таблиц и список из 183 библиографических наименований цитируемой литературы.

Актуальность, обзор основных научных работ и современных достижений по данной тематике приведены во **введении**. Приводятся полученные на настоящее время результаты исследований отечественных и зарубежных металлургов, обосновывается научная новизна поставленных задач и цели диссертации.

**Глава 1** посвящена литературному обзору по теме диссертационной работы. Рассмотрены методы синтеза и приведена классификация МУНТ.

Представлены данные по физико-механическим свойствам МУНТ, которые показывают перспективность использования их в композиционных материалах. Рассмотрены варианты межфазного взаимодействия металла с поверхностью МУНТ в зависимости от обработки наноструктур. Проведен анализ работ по получению и исследованию структуры и свойств композитов на основе металла с добавлением МУНТ. В том числе приведены данные по возникающим проблемам, ограничениям и трудоемкости при получении композитов, содержащих МУНТ, существующими методами обработки. Рассмотрены механизмы упрочнения и модели, описывающие прочностные свойства композитов Al-МУНТ.

**В главе 2** представлено описание используемых в работе исходных материалов, методик экспериментов, включая технологический подход формирования композиционных образцов, и оборудования, на котором производили исследования. В представленных материалах особое внимание уделено пробоподготовке объектов исследования.

**В главе 3** представлены результаты исследований используемых МУНТ, описано влияние поверхностной обработки на изменения свойств поверхности. Проведенная совокупность исследований свойств, полученных МУНТ различного типа, находит соответствие с литературными данными научно-технических источников, что устанавливает целесообразность их использования в композиционных материалах.

**В главе 4** автором представлены результаты исследования влияния МУНТ и технологических параметров на микроструктуру и свойства композиционных материалов. Наилучшее распределение МУНТ в матрице на стадии смешивания достигнуто за счет проведения поверхностной функционализации нанотрубок. Установлено, что спекание порошка алюминия методом ИПС приводит к разрушению поверхностного оксидного слоя на частицах порошка металла, средний размер фрагментов которого зависит от концентрации МУНТ и увеличивается от 30 до 100 нм. МУНТ в структуре материала после спекания располагаются как по границам зерен матрицы, так и внутри зерен. В зависимости от расположения и концентрации МУНТ наблюдается различная степень взаимодействия с материалом матрицы. Обнаружено, что функционализированные МУНТ (ФМУНТ) сохраняют свою структуру, в то время как некоторая часть исходных МУНТ претерпевает деструкцию и образует  $Al_4C_3$ . На основании микроструктурных исследований композита Al-0,5 масс. доли ФМУНТ установлено, что при увеличении времени спекания от 5 до 40 мин. характерные процессы при ИПС приводят к образованию слоев толщиной до 150 – 250 нм вдоль первоначальных границ зерен, содержащих частицы разрушенной оксидной пленки и ФМУНТ.

**В главе 5** представлены результаты моделирования ИПС в макро- и микромасштабе с учетом параметров установки ИПС и физических свойств компонентов композита. Качественно показано, что агломерации нанотрубок и отдельные нанотрубки, являются причиной снижения плотности тока

между частицами металла матрицы, что приводит к меньшей эффективности разрушения оксидной пленки (спекаемости порошка алюминия).

**В главе 6** представлены результаты исследования механических свойств алюмоматричных композитов с введенными МУНТ, а также рассмотрено влияние структурных параметров на прочностные характеристики композитов. Достигнуто повышение микротвердости на 20 %, предела прочности и условного предела текучести на 36 % и 11 %, соответственно, с сохранением пластичности на уровне 30 % при введении ФМУНТ в алюминиевую матрицу в количестве 0,1 масс. доли. На основании существующих моделей упрочнения с учетом результатов экспериментальных исследований оценено влияние структурных составляющих композита на механические свойства. Предложено качественное описание свойств с помощью модели Холла-Петча с учетом наличия по границам зерен частиц вторых фаз  $Al_2O_3$ , модели Халпин-Цая, учитывающей равномерность распределения нанотрубок. Показано, что снижение пластичности и других механических характеристик композитов происходит с увеличением характерного размера  $Al_2O_3$  по границам зерен матрицы при увеличении содержания МУНТ. При концентрации МУНТ 0,5 масс. доли и более на свойства также оказывает влияние агломерирование нанотрубок.

#### **Новые научные результаты**

В диссертационной работе Бунакова Н.А. можно определить следующие научные результаты как новые:

1. Показано, что ИПС приводит к разрушению поверхностного оксидного слоя, средний размер фрагментов которого зависит от концентрации МУНТ и увеличивается от 30 до 100 нм. При увеличении времени спекания от 5 до 40 мин. и постоянной температуре 600 °С характерные процессы при ИПС приводят к образованию вдоль первоначальных границ зерен слоев толщиной до 150 – 250 нм, содержащих частицы разрушенной оксидной пленки и МУНТ.

2. Экспериментально показано, что МУНТ преимущественно располагаются по границам зерен алюминиевой матрицы с образованием межфазных локальных пор и пустот, размер которых уменьшается от 50 до 3 нм по мере уменьшения концентрации МУНТ. ФМУНТ, обнаруженные внутри зерен в результате плавления матрицы, сохраняют свою структуру и имеют плотный межфазный контакт с матрицей. При таких же условиях большая часть исходных МУНТ претерпевает деструкцию через образование карбида алюминия  $Al_4C_3$ .

3. Продемонстрировано, что введение в образец МУНТ, обладающих высокой анизотропной тепло- и электропроводностью, является причиной снижения локальной плотности тока и тепловыделения между частицами металла при ИПС, что приводит к меньшей эффективности разрушения оксидной пленки (спекаемости порошка алюминия) и

подтверждается экспериментальными результатами исследований микроструктуры.

4. Экспериментально показано, что при введении в алюминиевую матрицу, полученных в ходе работы МУНТ в интервале концентраций от 0 до 1 масс. доли, наибольшее упрочнение композита достигается при содержании 0,1 масс. доли. Достигнуто повышение микротвердости на 20 %, предела прочности и условного предела текучести на 36 % и 11 % соответственно с сохранением пластичности на уровне 30 %.

5. Показано, что на прочностные свойства композитов при введении МУНТ влияют два основных фактора: 1) степень агломерирования МУНТ, 2) средний размер фрагментов оксида алюминия на границах зерен. Полученные результаты корректно описываются существующими моделями Холла-Петча и Халпин-Цая.

### **Достоверность**

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены с использованием комплекса современных методов исследований, применением сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений и согласованностью с результатами исследований других авторов в области разработки новых металломатричных композитов с углеродными наноструктурами. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, апробированы на научных конференциях.

### **Научная и практическая значимость**

Результаты диссертационной работы, без сомнения, найдут свое применение в таких областях промышленности как авиационная, автомобильная, электротехническая и атомная. Результаты диссертационной работы нашли применение ООО «ХитЛаб» при разработке металломатричных композиционных материалов и АНО «Центр развития ядерного инновационного кластера города Димитровграда Ульяновской области» в области ИПС материалов на основе металлов в виде физической модели установки ИПС, что подтверждается справками о внедрении.

К замечаниям по диссертационной работе Бунакова Н.А. следует отнести:

1. Отсутствует анализ используемых порошков на основе алюминия, а также целесообразность использования порошка алюминия марки ПАД-6\* в качестве применяемого в экспериментах;

2. Недостаточно корректно выбран шаг изотермической выдержки (5, 20, 40 мин.);

3. При рассмотрении микромасштабных моделей положения МУНТ были использованы параллельное и нормальное. При этом считается

целесообразным шахматную схему укладки частиц, как обеспечивающую наиболее высокую плотность упаковки;

4. В тексте диссертации и автореферата встречаются отдельные стилистические погрешности и грамматические ошибки.


### **Заключение**

Указанные замечания не снижают значимость полученных автором результатов и не влияют на общую высокую оценку работы по изучению структурирования композиционного материала на основе алюминия с углеродными нанотрубками.

Диссертация Бунакова Н.А. удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 01 октября 2018 г. № 1168), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
Доктор технических наук, заведующий  
кафедрой «Материаловедение и обработка  
металлов давлением» ФГБОУ ВО  
«Ульяновский государственный  
технический университет»

Кокорин  
Валерий  
Николаевич



5.11.2020г.

Подпись В.Н. Кокорина заверяю:

Директор Департамента экономики,  
финансов и кадрового обеспечения

Тимофеева О.Г.

Сведения об оппоненте:  
Кокорин Валерий Николаевич,

Доктор технических наук

Специальность 05.16.06

Адрес: 432027, область Ульяновская, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, д. 32

Телефон: +79677151731

e-mail: vnkokorin@mail.ru

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ульяновский государственный технический университет», кафедра «Материаловедение и обработка металлов давлением»

Должность: заведующий кафедрой

Дата

Гербовая печать