

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук Толочко Олега Викторовича 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

Развитие таких отраслей промышленности как транспорт, энергетика, авиастроение приводит к необходимости разработки новых материалов качественно более высоким уровнем свойств. После открытия композиционных материалов, получаемых путем введения в матрицу упрочняющих дисперсных частиц или волокон в 70-х годах, это направление продолжает развиваться и по сей день. Исследования в этой области продолжают как российские, так и зарубежные ученые с точки зрения свойств композитов и их структурных изменений при введении новых добавок, механических воздействиях и температурных изменениях.

Одним из перспективных материалов являются композиты на основе алюминия, ввиду их малой плотности и высокой удельной прочности. Среди них в свою очередь наибольшее распространение получили нанокompозиты с упрочнителями в виде оксидов металлов, карбидов и углеродных волокон.

Армирующие компоненты вводят твердофазными методами порошковой металлургии или с участием жидкой фазы, наиболее часто применяется спекание, в частности, метод искро-плазменного спекания (ИПС) порошковых материалов.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) находятся под пристальным вниманием материаловедов всего мира: они позволяют создавать материалы с высокой удельной прочностью, анизотропной тепло- и

электропроводностью, и другими нестандартными сочетаниями физико-механических свойств.

Одна из проблем состоит в получении образцов с заданной структурой, фазовым составом, и прочими необходимыми свойствами. При разработке технологии получения наноматериалов с МУНТ важно исключить деструкцию МУНТ и образование карбидов, которые возможны вследствие длительного воздействия высоких температур и давления.

Аналогичных исследований композитов с углеродными нанотрубками, позволяющих выявить принципы формирования микроструктуры и зависимость свойств от технологических особенностей, в мире существует незначительное количество.

Исходя из вышесказанного, об актуальности настоящей диссертационной работы говорит недостаток разработок в области технологии получения композитов на основе алюминия с МУНТ и насущная потребность в таковых. Необходимость продиктована в свою очередь нехваткой во многих отраслях промышленности материалов, обладающих одновременно малой плотностью, легкостью и высокой удельной прочностью.

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», соответствуют данному направлению прикладного материаловедения и являются крайне **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.

Обзор основных научных работ и современных достижений по данной тематике, а также обоснование актуальности приведены **во введении**. Демонстрируются полученные на настоящий момент результаты. Обосновывается научная новизна поставленных задач и цели диссертации.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по теме диссертационной работы. Рассмотрены методы получения МУНТ и приведена их классификация. Описана перспективность использования МУНТ в композиционных материалах в силу их физико-механических свойств. Проведен анализ работ по получению и исследованию структуры и свойств композитов на основе металла с добавлением МУНТ, в том числе возможные варианты межфазного взаимодействия металла с поверхностью МУНТ в зависимости от типов обработки. Проанализированы проблемы, возникающие при получении композитов с нанотрубками известными методами.

В главе 2 приведено описание используемых в работе исходных материалов, методик экспериментов, включая технологический подход к формированию композиционных образцов, и оборудования, на котором производили исследования. Отдельно заострено внимание на подготовке проб, являющихся объектами исследования.

В главе 3 представлены результаты исследований структурно-фазового состава МУНТ различного типа, описано влияние поверхностной обработки на изменение свойств поверхности. Описано влияние функционализации на активацию поверхностных слоев, обеспечивающую их взаимодействие с матричным материалом. Проведенные исследования коррелируют с аналогичными работами других авторов, и, соответственно, показывают эффективность их использования.

В главе 4 приведены результаты исследования влияния МУНТ и технологических параметров изготовления композиционных материалов на их микроструктуру и свойства. Установлено, что наилучшее распределение МУНТ в матрице на стадии смешивания достигается проведением

поверхностной функционализации нанотрубок. Также было выявлено, 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. В материале материала после спекания нанотрубки располагаются как по границам зерен матрицы, так и внутри них, что определяет их тип 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.% ФМУНТ при увеличении времени спекания от 5 до 40 мин. характерные процессы при ИПС приводят к образованию вдоль первоначальных границ зерен слоев толщиной до 150 – 250 нм, 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 приводят к снижению плотности тока между частицами металла матрицы, вследствие чего оксидная пленка разрушается менее эффективно.

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.%. На основании существующих моделей упрочнения, подкрепленных экспериментальными результатами, оценено влияние структурных составляющих композита на механические свойства. Предложено качественное описание свойств с

помощью: 1) модели Холла-Петча с учетом наличия по границам зерен частиц вторых фаз Al_2O_3 , 2) 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.% 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. Получен результат, показывающий, что при использовании метода ИПС с увеличением времени спекания разрушается оксидная пленка на поверхности. Средний размер фрагментов оксида 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 при использовании метода ИПС происходит образование вдоль первоначальных границ зерен слоев толщиной до 150 – 250 нм, содержащих частицы разрушенной оксидной пленки и МУНТ.

2. Экспериментально доказано, что МУНТ в основном располагаются на границах зерен алюминиевой матрицы, при этом образуют межфазные локальные поры и пустоты, размер которых уменьшается от 50 до 3 нм при уменьшении концентрации МУНТ. Внутризеренные ФМУНТ имеют прежнюю структуру и 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 МУНТ в интервале концентраций от 0 до 1 масс.% наибольшее упрочнение композита достигается при содержании 0,1 масс.%. Достигнуто повышение микротвердости на 20 %, предела прочности и условного предела текучести на 36 % и 11 % соответственно, с сохранением пластичности на уровне 30 %.

5. Приведены результаты, показывающие, что на прочностные свойства композитов влияют два основных фактора: 1) степень агломерирования введенных МУНТ, 2) средний размер фрагментов оксида алюминия на межфазных границах. Данные результаты соответствуют моделям Холла-Петча и Халпин-Цая для расчета прочности изотропных композиционных материалов.

Достоверность

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены с использованием современных методов, исследования проводились с применением сертифицированного оборудования. Результаты измерений воспроизводимы и соответствуют полученным в ходе исследований других авторов в области металломатричных композитов с углеродными наноструктурами. Результаты работы представлены ранее на международных и российских научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых научных журналах в области материаловедения.

Научная и практическая значимость

Результаты диссертационной работы, без сомнения, найдут свое применение, в таких областях промышленности как авиационная, автомобильная, электротехническая и атомная. Результаты использованы следующими организациями:

- ООО «ХитЛаб» при разработке металломатричных композиционных материалов;

- АНО «Центр развития ядерного инновационного кластера города Димитровграда Ульяновской области» при разработке модели установки ИПС, спроектированной и сконструированной в виде образца, что подтверждается справками о внедрении.

Замечания

1. На странице 73 представлено описание результатов исследования функционализированных МУНТ методом инфракрасной спектроскопии, однако сами спектры не приведены. В описании указано, что после функционализации появляются дополнительные пики, соответствующие колебательным связям С=О. Отличались ли ИК-спектры для образцов, функционализированных с триэтаноломином и без?

2. На стр 78 сообщается, что оксидная пленка на поверхности частиц составляет 25 нм. На основании чего сделано такое заключение?

3. На стр. 97 влияние выдержки при спекании на микроструктуру композитов определялось только для образцов с концентрацией углерода 0,5%, хотя наилучшее распределение определено на 0,1%.

4. В выводах к главе 4 (стр. 103) говорится: «В результате применения ИПС за достаточно короткое время достигнута высокая плотность материалов, в отличие от традиционных методов спекания». При этом экспериментальные данные по традиционному спеканию не приводятся. Из литературных данных, например, на рис.9, представлены довольно плотные структуры после прессования и спекания композита.

5. На основании чего были выбраны значения σ_0 -напряжение трения, необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле, b – вектор Бюргерса и G – модуль сдвига матрицы (таблица 12 стр. 136)?

6. При функционализации МУНТ по типу II, плотность композиционных материалов сопоставима с плотностью образцов функционализированных по типу I (табл.6, стр. 79), при этом микротвердость их выше (стр. 125, рис. 80). Других данных по механическим свойствам для образцов с МУНТ II типа не приводится. С чем это связано? Влияет ли разный тип функционализации на свойства компактных материалов?

Заключение

Указанные замечания не снижают значимость полученных автором результатов и не влияют на общую высокую оценку работы.

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,

Толочко

Доктор технических наук, профессор
Высшей школы физики и технологий
материалов ФГАОУ ВО «Санкт-
Петербургский политехнический
университет Петра Великого»

Олег

Викторович



Сведения об оппоненте:

Толочко Олег Викторович,

Доктор технических наук

Специальность 05.16.01

Адрес: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Телефон: +79045154192

e-mail: tolochko_ov@spbstu.ru

Место работы: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», высшая школа физики и технологий материалов

Должность: профессор

Дата

09.11.2020

Гербовая печать