

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Национальный
исследовательский ядерный
университет «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)»**

Каширское шоссе, д.31, г. Москва, 115409
Тел. (499) 324-87-66, факс (499) 324-21-11
<http://www.mephi.ru>

УТВЕРЖДАЮ

И.О. ректора НИЯУ МИФИ

д.ф.-м.н., профессор

О.В. Нагорнов

2018 г.



№ _____

На № _____

от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Казакова Валерия Алексеевича «Высокодозовое ионно-лучевое и химическое модифицирование структуры и свойств углеродных материалов и композитов», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность темы исследования

Развитие техники, новых технологий и научных исследований предъявляют всё возрастающие требования к созданию новых типов углеродных материалов. Возрастает потребность получения таких материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, что требует совершенствования методов их синтеза и модифицирования. Значительное место среди методов модифицирования углеродных материалов занимает ионное облучение, позволяющее изменять свойства ультратонких поверхностных слоёв. Быстро увеличивается потребность в этой технологии для создания микроструктур для оптоэлектронных приборов, формирования в алмазе заглубленных аморфных слоёв, создания структур алмаз-графит модифицирования стеклоуглеродов и армирующих углеродные композиты углеродных волокон, материалов на основе графенов и аэрогелей.

Диссертационная работа Казакова В.А. чрезвычайно актуальна, поскольку в ней выполнено исследование процессов модифицирования высокодозовыми потоками ионов аргона и неона поверхностей углеродных материалов: алмаза, стеклоуглерода, углерод-углеродного композиционного материала; изучены структуры и свойства материалов на основе графена: полимерных композитов графенкарбоксиметилцеллюлоза (графен-КМЦ) и графеновых аэрогелей, полученных различными химическими методами; выполнено исследование и показана перспективность использования метода комбинационного

Общая характеристика работы

С помощью применяемых в работе разнообразных методов исследования получен и проанализирован значительный объем экспериментальных данных об изменяемой под воздействием высокодозового ионного облучения структуре поверхности алмаза, стеклоуглерода, углерод-углеродных композиционных материалов, материалов на основе графена: полимерных композитов графенкарбоксиметилцеллюлоза (графен-КМЦ) и графеновых аэрогелей, полученных различными химическими методами. Определен характер электрической проводимости модифицированной высокодозовым облучением поверхности поли- и монокристаллического алмаза при различных температурах.

Выполнено подробное исследование и показана перспективность использование метода комбинационного рассеяния света для определения фазового состава и структуры поверхностных слоёв углеродных материалов. С использованием метода комбинационного рассеяния света и термогравиметрическими методами исследования проведен анализ нано- и микроструктуры углеродных материалов, полученных при высокодозовом ионном облучении ионами инертных газов, химической модификации, термической обработке. Сделаны выводы о структурном состоянии исследуемых материалов и степени их дефектности. Проведенный анализ полезен для проведения идентификации и диагностики структуры различных видов углеродных материалов.

Диссертация хорошо оформлена, имеется достаточное количество рецензируемых публикаций, полностью отражающих содержание работы.

Характеристика научной новизны

К новым наиболее научно значимым результатам работы можно отнести

- экспериментально обнаруженные температурно-зависимые эффекты ионно-лучевого модифицирования структуры и характера ионно-индуцированной проводимости поли- и монокристаллического алмаза при высокодозовом ($\geq 10^{18}$ ион/см²) облучении ионами аргона и неона в диапазоне температур от 50 до 700 °С;

- сравнительный анализ структуры и свойств нового класса трехмерных (3D) углеродных пористых материалов – графеновых аэрогелей, показавший, что размеры кристаллитов графеновых аэрогелей в базисной плоскости зависят от типа восстановителя и составляют величину 10÷15 нм;

- выявление закономерностей изменения микроструктуры оболочки углеродного волокна при термо- и ионно-лучевой обработках.

Оценка практической значимости

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты позволяют развивать и оптимизировать методы ионной и химической модификации углеродных материалов. Полученные автором результаты были с успехом использованы в

прикладных исследованиях, проводимых в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и АО «НИИГрафит».

Интересными для практического использования являются сведения о спектрах комбинационного рассеяния оболочки углеродного волокна при термо- и ионно-лучевой обработках и стеклоуглерода при ионно-лучевой обработке, на основе которых делаются выводы о структуре поверхности исследуемых углеродных материалов при различных условиях термо- и ионно-лучевой обработках. Они окажутся полезными для анализа структуры на производстве для выявления брака, улучшения существующих методик синтеза и модифицирования углеродных структур.

На основе выявленных закономерностей разработан режим ионно-лучевой обработки углеродного полиакрилонитрильного волокна, обеспечивающий гофрирование структуры оболочки углеродного волокна. Получаемый химическим модифицированием материал графен-карбоксиметилцеллюлоза может найти применение в качестве пленочных насыщающихся поглотителей для оптоволоконных лазеров.

Представленные в работе результаты могут быть полезны в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в НИИЯФ МГУ, НИЦ «Курчатовский институт», ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», «НИИГрафит», АО «Композит», ИФХЭ РАН и предприятиях атомной и авиакосмической промышленности, связанных с разработкой и использованием углеродных композиционных материалов.

В целом, степень научной новизны и практическая значимость результатов работы автора не вызывают сомнений.

Результаты, полученные в работе, являются **достоверными**, что обусловлено использованием независимых взаимодополняющих методов исследования структуры и свойств, а также сопоставлением результатов с научно-техническими публикациями других авторов.

Замечания по диссертации и автореферату.

1. При исследовании методом дифракции отражённых быстрых электронов (ДОБЭ) поверхности поликристаллического алмаза, облучённой ионами Ar^+ в области температур 220 °С, картина дифракции электронов была представлена полосами, характерными для поликристаллического графита, а при облучении при температуре 600 °С на картине дифракции появлялись рефлексы алмаза на фоне аморфного гало. Эти результаты трудно согласовать, если их рассматривать в качестве характеристики поверхности исследуемого образца в целом.

Вместе с тем, следует отметить, что на поверхности исследуемого образца наряду с участками со слабо выраженным рельефом видны хаотически ориентированные микрокристаллы алмаза значительных размеров. Соотношение поперечных размеров граней

таких микрокристаллов и характерных углов между ними позволяет допустить возвышение сторон микрокристаллов на десятки микрон над поверхностью (рис. 3.11).

Поэтому можно считать, что при анализе методом ДОБЭ образца, облучённого при 220 °С, облучению электронами подвергалась грань кристалла алмаза, наклонённая под небольшим углом к поверхности, и доза облучения этой грани, а соответственно, и степень разрушения поверхностного слоя были достаточно большими для его графитизации.

Напротив, на поверхности, облучённой при температуре 600 °С, анализировалась грань, наклонённая к поверхности под углом, близкому к нормальному, и доза облучения которой была незначительной.

Такое предположение позволяет соотнести друг с другом полученные результаты исследования методом ДОБЭ, но в этом случае их нельзя использовать для характеристики температурной зависимости воздействия ионного облучения на поверхность исследуемого образца в целом.

2. Как отмечалось выше, на поверхности поликристаллического алмаза присутствует значительное количество микрокристаллов, грани которых (рис. 3.11), наклонены к поверхности под углами, близкими к нормальному, и, соответственно, радиационное воздействие на которые было намного меньшим, чем на участки поверхности, облучавшиеся под углами близким к нормальному. Вследствие этого, при определении удельного сопротивления облучённого слоя по результатам измерения четырёх зондовым методом нельзя было принимать, что толщина и удельное сопротивление всех участков проводящего слоя одинаковы, как это делалось при определении удельного сопротивления поверхности облучённого монокристалла алмаза по результатам измерения сопротивления слоя четырёх зондовым методом.

3. Анализ модифицированного слоя поверхности алмаза автор, совершенно справедливо, проводит при дозах, облучения, обеспечивающих распыление поверхностного слоя толщиной, большей, глубины внедрения ионов. Но в этом случае нельзя использовать зависимость интенсивности радиационного воздействия от глубины, рассчитанную для начального этапа облучения (Рис. 3.12 а).

4. Коэффициент ионно-электронной эмиссии не может возрасть при переходе от разупорядоченной структуры графита к нано- или поликристаллической. (стр. 121).

5. Подписи к значительному количеству рисунков небрежно оформлены и в ряде случаев неточно представляют изображённую на рисунках информацию. (Рисунки 3.1, 3.7, 3.9, 3.10, 3.11, 4.2, 4.4, 4.11)

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

Заключение

Представленная диссертация Казакова В.А. выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технические и технологические решения, связанные с

развитием методов высокодозового ионного и химического модифицирования углеродных материалов и композитов на их основе. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 22 научно-технических конференциях, опубликованы в 15 печатных работах, в том числе 8 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Результаты диссертационной работы по модифицированию свойств алмаза ионным облучением могут найти применение в области электроники при создании приборов электронной техники с графитизированными слоями. Полученные методами химического модифицирования графеновые материалы могут найти применение при разработке композиционных материалов, например, в качестве насыщающихся поглотителей для волоконных лазеров.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Казаков Валерий Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06- Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Проект отзыва ведущей организации на диссертационную работу заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры «Физика плазмы» НИЯУ МИФИ 16 мая 2018 года, протокол № 9 – 17/18. Отзыв подготовлен д.ф.-м.н., профессором Беграмбековым Л.Б.

Доктор физико-математических наук
профессор кафедры «Физика плазмы»
НИЯУ МИФИ

Беграмбеков Леон Богданович

Заведующий кафедрой «Физика плазмы»
НИЯУ МИФИ

доктор физико-математических наук,
профессор

Курнаев Валерий Александрович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Адрес: 115409, Москва, Каширское ш., 31

Телефон: +7(495)788-56-99, доб. 9322

E-mail: lbb@plasma.mephi.ru

Председатель совета по аттестации и подготовке
научно-педагогических кадров НИЯУ МИФИ
доктор физико-математических наук,
профессор

Николай, Алексеевич Кудряшов