

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Андриановой Натальи Николаевны «Физико-химические закономерности процессов высокодозного ионного модифицирования углеродных и композиционных материалов для обеспечения их функциональных свойств», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы

Применение углеродных и композиционных материалов с модифицированной ионным облучением поверхностью может обеспечить развитие как приоритетных в стратегических направлениях материалов и технологий, так и уже известных методик изготовления элементов конструкций для аэрокосмической техники, атомной и химической промышленности. Расширение области применения новых модифицированных углеродных и композиционных материалов в плазменных устройствах требует знаний их эрозионной стойкости, разработки методов по ее повышению при воздействии высокими флюенсами ионов в процессах длительной эксплуатации. Изучение распыления, изменения структуры и морфологии поверхности, эмиссионных свойств этих материалов, выявление физико-химических закономерностей ионно-лучевого модифицирования их поверхности и разработки методов их исследования и обработки для обеспечения требуемых функциональных свойств и расширения возможностей создания новых углерод-углеродных и углерод-керамических композитов, армированных высококомодульными модифицированными углеродными волокнами, являются крайне актуальными и входят в число важнейших научно-технологических российских и мировых приоритетов.

Актуальность выполненных исследований подтверждена также тем, что часть выводов и рекомендаций диссертационной работы использованы при реализации проекта по теме «Разработка методов создания, обработки и исследования радиационно-стойких композиционных керамических материалов для аэрокосмической техники» (Государственный контракт № 02.740.11.0389 от 30 сентября 2009 г.).

Общая характеристика работы

В работе установлены закономерности влияния высокодозного облучения ионами азота и инертных газов на ионно-индуцированные эмиссионные процессы, изменения структуры и морфологии поверхности углеродных и композиционных материалов, разработаны ионно-плазменные методы их модифицирования для обеспечения функциональных свойств. Для достижения цели решены следующие задачи.

Установлены закономерности эрозии, изменения структуры поверхности искусственных графитов, алмазов, углерод-углеродных композиционных материалов при высоких флюенсах облучения ионами инертных газов и азота с энергией 10 – 30 кэВ.

Сотубов Д.А.
25.03.2010г.

Разработана ионно-лучевая методика определения порогового уровня радиационных нарушений, приводящих к аморфизации углеродных материалов при ионном облучении с ее апробацией по оценке радиационной стойкости поликристаллических графитов, высокоориентированного пиролитического графита и углерод-углеродных композиционных материалов.

Выявлены закономерности изменения структуры и морфологии поверхности стеклоуглеродов и углеродных волокон в зависимости от температуры и энергии ионов при высокодозном облучении.

Установлены закономерности изменения структуры и морфологии поверхности стеклокерамики, состава и эмиссионных свойств углерод-керамических композиционных материалов с карбидокремниевой матрицей и с армирующими углеродными волокнами.

Разработаны ионно-плазменные методы модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.16.01 – Порошковая металлургия и композиционные материалы. Представленная работа хорошо структурирована. Результаты экспериментальных исследований и аналитических расчетов процессов взаимодействия пучков ионов с поверхностью углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов, графитов, алмаза, стеклоуглерода и ситалла изложены подробно и с достаточной иллюстрацией. Анализ полученных данных выполнен на высоком уровне.

Научная новизна

Считаю, что автором четко сформулированы основные результаты, научная новизна которых заключаются в следующем. Теоретически обоснована разработанная автором методика оценки радиационной стойкости углеродных материалов на основе мониторинга ионно-электронной эмиссии и определены пороговые уровни первичных радиационных нарушений в числе смещений на атом, приводящих к аморфизации графитов, стеклоуглеродов и углеродных композитов. Двукратно повышенный коэффициент ионного распыления квазимонокристаллического графита при температурах 300 – 400°С обусловлен формированием микрорельефа в отличие от наноразмерного рельефа при температурах ниже ионно-индуцированного текстурного перехода. Доказано, что гистерезис температурной зависимости ионно-электронной эмиссии при высокодозном ионном облучении квазимонокристаллического графита обусловлен эффектом глубокого модифицирования поверхности, при котором изменение структуры происходит на глубину до 1000 нм, что более чем на порядок превышает проективный пробег ионов. Структура поверхности стеклоуглеродов сильно зависит от температуры нагрева (T) при ионном облучении. В интервале температур 30 – 140°С облучение приводит к разупорядочению структуры и образованию ямок размером до 500 нм, при $T = 140 - 250^\circ\text{C}$ формируется

нанокристаллическая структура с наностеночной морфологией ячеек размером до 150 нм, повышение температуры до 600°C приводит к их укрупнению и возврату к исходной структуре стеклоуглерода. Модифицирование углеродного волокна с текстурированной оболочкой при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ приводит к её аморфизации при нагреве ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений или рекристаллизации при нагреве выше этой температуры и сопровождается формированием изотропной структуры. При рекристаллизации происходит деформация поверхности углеродных волокон с образованием «гофров». Явление гофрирования проявляет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений. Выявлена связь ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект гофрирования углеродных волокон на основе полиакрилонитрила при высокодозном облучении ионами гелия кэВных энергий.

Практическая значимость работы

Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе расширяют представления о возможностях ионно-лучевых методов для исследования и обработки материалов. Разработаны методики оценки радиационной стойкости и пороговых уровней первичных радиационных нарушений, приводящих к образованию новых поверхностных структур при ионном облучении углеродных и композиционных материалов, и режимы высокодозного ионно-лучевого модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокон. Определены температурные и энергетические режимы ионного облучения стеклоуглеродов и высокоориентированного пирографита для получения наностеночных структур с низковольтной автоэлектронной эмиссией. Разработаны режимы ионно-лучевой полировки оптических деталей из стеклокерамики, обеспечивающие шероховатость поверхности (R_a) 0.5 нм.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждается большим экспериментальным материалом, полученным с помощью современной аппаратуры, надежных измерительных средств и независимых методов исследования, сравнением с результатами тестированных компьютерных программ моделирования и согласием экспериментальных результатов с литературными данными, полученными при сопоставимых условиях.

По тексту диссертации и автореферата имеются следующие замечания

1. В диссертационной работе приведено большое количество результатов аналитических расчетов и экспериментальных данных процессов эрозии (распыление и развитие морфологии)

и эмиссии электронов для условий высокодозного облучения ионами азота. Показано, что в случае углеродных волокон и углерод-углеродных композитов на их основе наблюдается различие процесса гофрирования при облучении ионами азота и инертных газов, которое связывается с анизотропными пластическими процессами в модифицированном слое, содержащем C-N соединения. Такое заключение вызывает вопрос о том, что можно сказать на основе этих исследований о возможности получения гипотетического нитрида углерода?

2. В тексте диссертационной работы обстоятельно описаны аналитическая и компьютерная методики определения и варьирования уровня первичных радиационных нарушений в поверхностном слое при высокодозном ионном облучении и указано, что расчеты проводили для графита с величиной энергии смещения $E_d = 60$ эВ. Однако, в автореферате в пояснениях к формуле (3) и рисунку 1 не указан материал мишени для которого проводили расчеты.

3. Большое внимание в диссертационной работе уделено изучению процессов и закономерностей изменения структуры и морфологии поверхности высокоориентированного пиролитического графита. С помощью метода *in situ* мониторинга ионно-электронной эмиссии выявлены эффекты глубокого модифицирования его поверхности при высоких флюенсах ионного облучения. Показано, что глубокий измененный слой образуется при облучении в области температур $T \approx 250^\circ\text{C}$, когда происходит развитие наноразмерной гребневидной структуры с элементами высотой до 1 мкм. Причины другого эффекта глубокого модифицирования, наблюдаемого при температурах, близких к комнатной, недостаточно ясны, поскольку сильного развития морфологии не наблюдается.

4. В диссертационной работе приводятся результаты изучения закономерностей эрозии (распыления), изменения структуры и морфологии поверхности углерод-углеродных композиционных материалов на основе полиакрилонитрильного (ПАН) и гидратцеллюлозного (вискозного) волокна. Сравнение температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии для композитов на основе этих углеродных волокон показывает значительное различие величин температуры их динамического отжига T_a , причины которого остаются неясными.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

Заключение:

В целом диссертация Андриановой Н.Н. «Физико-химические закономерности процессов высокодозного ионного модифицирования углеродных и композиционных материалов для обеспечения их функциональных свойств» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований получены новые, научно обоснованные технические и технологические решения, методики и закономерности высокодозного ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродных и композиционных материалов.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на международных и всероссийских научно-технических конференциях, опубликованы в 79 печатных работах, в том числе 40 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и базы данных *Web of Science* и *Scopus*. Автором получены два патента Российской Федерации. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах, университетах и предприятиях, связанных с аэрокосмической техникой, атомной и химической промышленностью, материаловедением и энергетикой, а также рядом других отраслей, применяющих углеродные и композиционные материалы.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают 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 Андрианова Наталья Николаевна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Официальный оппонент

Доктор технических наук, профессор, академик Международной академии информации, начальник лаборатории сварочных процессов в АО "Российская самолетостроительная корпорация "МиГ", профессор кафедры «Материаловедение» ФГБОУ ВПО «Московский политехнический университет»



Овчинников Виктор Васильевич

25.03.2020

Подпись Овчинникова Виктора Васильевича удостоверяю,

Начальник отдела кадрового
администрирования
(должность)



(подпись)



Новикова И.Н.
(Фамилия И.О.)

АО "Российская самолетостроительная корпорация "МиГ"
125284, Российская Федерация, Москва, 1-й Боткинский проезд, д.7
Электронный адрес: mig@migavia.ru
Телефон: +7(495) 721-81-00