

Холдинговая компания АО «СТАНКОПРОМ»



Россия, 107996, г. Москва, ул. Гиляровского, д. 65
тел.: (495) 681-59-07, факс: (495) 688-99-42
e-mail: vniimalmaz@list.ru, web: www.vniimalmaz.ru
ОГРН 1057747180248, ИНН 7702566199, КПП 770201001

от 25.04.2012 № 090
На № _____ от _____
□ □

Ученому секретарю
Диссертационного совета Д212.132.05
при НИТУ «МИСИС»
Т.А. Лобовой

119049, г.Москва,
Ленинский проспект, 4

Уважаемая Тамара Александровна!

Направляем отзыв ведущей организации на кандидатскую диссертацию Баграмова Рустема Хамитовича «Получение углеродных материалов с фуллреноподобной наноструктурой газостатическими и термобарическими методами».

Приложение: Отзыв в 2 экз., на 6 л. каждый.

С уважением,

Временный генеральный директор

А.Л. Агурин

Исполнитель: Шкарупа М.И..
Тел.: (495) 684-69-38

Холдинговая компания АО «СТАНКОПРОМ»



Россия, 107996, г. Москва, ул. Гиляровского, д. 65
тел.: (495) 681-59-07, факс: (495) 688-99-42
e-mail: vniimalmaz@list.ru, web: www.vniimalmaz.ru
ОГРН 1057747180248, ИНН 7702566199, КПП 77020100

от 25.04.2014 № 090
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Временный генеральный директор

АО «ВНИИАЛМАЗ»

А.Л. Агурин



20 17 г

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Баграмова Рустэма Хамитовича
«Получение углеродных материалов с фуллереноподобной наноструктурой
газостатическими и термобарическими методами», представленной на соискание ученой
степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая
металлургия и композиционные материалы»

Актуальность темы выполненной работы

Представленная к защите диссертационная работа Баграмова Р. Х. посвящена получению и исследованию углеродных наноматериалов с фуллереноподобной структурой, обладающих уникальными свойствами: пониженной плотностью; низкой газопроницаемостью; высокими механическими свойствами; химической и температурной стойкостью.

Получение и исследование наноматериалов на основе углерода, содержащих фуллереноподобные нанопрепараты, наночастицы карбидов или нитридов металлов, защищенных фуллереноподобными углеродными оболочками, а также создание на их основе функциональных материалов связано с перспективой применения таких материалов в изделиях с высокой износостойкостью: подшипниках скольжения, фильерах и нитеводителях в текстильном производстве, токосъемниках, износостойкой запорной арматуре, компонентах водяных и топливных насосов. Материалы со структурой «ядро-оболочка», где ядро представляет собой карбид или нитрид железа, могут быть использованы в устройствах холодной эмиссии, как прекурсоры при росте нанотруб и нанопроволок, как контрастные вещества для ЯМР анализа, для катализа, для получения магнитных жидкостей и других целей.

Таким образом, тема и задачи диссертационной работы Баграмова Р. Х. «Получение углеродных материалов с фуллереноподобной наноструктурой газостатическими и термобарическими методами» актуальны и имеют практическое значение. Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с планами НИОКР ФГБНУ ТИСНУМ, а также в рамках государственного контракта 14.583.21.0005 от 22.08.2014 года «Исследования и разработка технологий изготовления особоизносостойких материалов для производства высокоэффективного режущего и бурового инструмента».

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и раздела, посвященного основным результатам и выводам и 5 приложений. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 63 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 229 наименований.

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1, представляющей собой аналитический обзор литературы, проанализированы имеющиеся теоретические данные о строении, стабильности и механизмах трансформации углеродных нанобъектов, родственных фуллеренам, которые состоят из атомов с sp^2 связями между ними; а также экспериментальные данные по получению и преобразованию таких нанобъектов.

Показано, что использование высоких давлений и температур позволяет преодолеть ограничения, накладываемые высокими энергиями активации трансформации структуры. Показано, что получение наночастиц металлов, защищенных углеродной оболочкой, при термическом воздействии менее эффективно по сравнению с термобарической обработкой, позволяющей получать продукт более однородный по структуре и размеру наночастиц. Сведения об использовании метода статических высоких давлений (более 1 ГПа) и температур для получения материалов «ядро-оболочка» в литературе отсутствуют, что позволило сформулировать цели и задачи исследования.

В главе 2 представлены сведения об использованных материалах, методах и современном исследовательском и аналитическом оборудовании для проведения экспериментов, исследования структуры и анализа результатов обработки, а также изучения механических свойств и автоэмиссионных характеристик.

В главе 3 описаны эксперименты по термобарической обработке луковичного углерода, полученного из наноалмазов, а также по двухстадийной обработке фуллеренов C_{60} и C_{70} , которая включала обработку в газостате и последующую термобарическую обработку. Экспериментально установлено, что фуллерены C_{60} и C_{70} на первой стадии разрушаются и, по данным РФА, КР и электронной микроскопии их структура, состоящая из слоистых «изогнутых» углеродных фуллереноподобных нанофрагментов, наследует особенности строения фуллеренов, но с изменяемой величиной параметра d_{002} (усредненное межслоевое расстояние), характеризующего структуру образцов.

Материал, полученный газостатической обработкой C_{70} , дополнительно содержал аморфный углерод, и в небольших количествах нанотрубки. Установлено, что при дальнейшей термобарической обработке «изогнутые» углеродные фуллереноподобные нанофрагменты сохраняются. Эти новые научные результаты позволяют считать пункт 1 научной новизны обоснованным и доказанным.

В этой же главе показано, что при НРНТ обработке параметр d_{002} , характеризующий структуру образцов, полученных газостатической и термобарической обработкой C_{60} и C_{70} , уменьшается с увеличением температуры газостатической обработки.

Установлено методом РФЭС, что повышение плотности образцов при увеличении давления и температуры происходит в результате превращения $sp^2 \rightarrow sp^3$ связей углерода. Представленные сводные данные указывают на наличие связи плотности (ρ), модуля Юнга (E), микротвердости (H) и упругого восстановления (R) консолидированных

образцов от параметров двухступенчатой обработки. Анализ этих данных позволил установить корреляцию механических свойств и параметра d_{002} структуры, что позволяет считать пункт 2 научной новизны обоснованным и доказанным.

В главе 4 описаны результаты экспериментов по получению компактного углерод-азотного материала, обработкой фуллерена C_{60} в газостате в среде азота с последующей термобарической обработкой.

С использованием методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было установлено, что образцы и после газостатического, и после термобарического этапов обработки имеют в структуре фуллереноподобные особенности. Исследование методом РФЭС после газостатической обработки показало присутствие в структуре молекул азота. Анализ результатов исследования методом РФЭС термобарически обработанных образцов показал, что весь азот стал атомарным и замещал атомы углерода в углеродных слоях. Результаты исследований, изложенных в главе 4, позволяют считать пункт 3 научной новизны обоснованным и доказанным.

В главе 5 описаны эксперименты по получению защищенных фуллереноподобными оболочками наночастиц карбидов и нитридов железа, полученных термобарической обработкой ферроцена, а также оценке эмиссионных свойств материалов «ядро-оболочка». Анализ РФА показывает, что после термообработки образцы содержат графитоподобные структуры, а также карбид железа (в основном Fe_3C). Исследования при помощи электронной микроскопии позволили выявить последовательность структурных превращений. С помощью метода РФЭС установлено содержание азота в конечной углеродной матрице, в том числе, в шестичленных циклах.

Образцы ядро-оболочка, содержащие наночастицы Fe_3C , для автоэмиссионных измерений показывают, что наличие Fe_3C уменьшает значения порогового напряжения эмиссии, при этом менее совершенный материал имел меньшее пороговое напряжение и больший максимальный ток, что обеспечивает перспективность их применения.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций

Автор четко сформулировал цель своей работы, которая заключается в комплексном исследовании особенностей формирования и преобразования фуллереноподобной структуры углерода при воздействии давлений и температур, разработке способов получения углеродных материалов с низкой плотностью, высокими механическими свойствами и упругим восстановлением, а также способов получения материалов ядро-оболочка.

В соответствии с поставленной целью корректно сформулированы задачи исследования, которые решены в результате проделанной работы.

1. Выявлены особенности фазовых и структурных превращений фуллеренов в процессе газостатического и последующего термобарического воздействия;
2. Выявлены особенности синтеза вещества типа ядро-оболочка при термобарической обработке ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$;
3. Установлено влияние условий получения разрабатываемых материалов на их ключевые физико-технические характеристики;
4. Определены технологические режимы получения и проведены тестовые испытания компактных материалов с фуллереноподобной структурой и материалов ядро-оболочка.

Диссертационная работа Баграмова Р. Х. обладает научной новизной, которая заключается в найденных закономерностях формирования и изменения структуры фуллереноподобных веществ в результате газостатических и термобарических

воздействий, а также в выявленных зависимостях механических и физических свойств материалов от структуры, которая в свою очередь зависит от условий получения.

1. Установлены закономерности структурных превращений при газостатической обработке в аргоне и последующей термобарической обработке фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлено, что получаемые на первом и втором этапе вещества наследуют особенности, присущие фуллеренам, и характеризуются наличием слоистых изогнутых элементов, параметр структуры d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) в которых зависит от условий получения.

2. Установлена зависимость параметра d_{002} от условий двухстадийной газостатической и термобарической обработки, проявляющаяся в том, что с ростом температуры газостатической обработки параметр d_{002} уменьшается, и определяет величину дальнейшего уменьшения Δd_{002} при последующей термобарической обработке, при этом, чем меньше d_{002} , тем выше значения модулей упругости и ниже упругое восстановление компактного углеродного материала.

3. Экспериментально доказано, что в процессе газостатической обработки фуллерена C_{60} при температуре 1600°C и давлении азота 225 МПа происходит внедрение азота в формирующуюся фуллереноподобную структуру, а при последующей термобарической обработке при 15 ГПа и 1600°C атомарный азот замещает до 2%_{атомн} углерода в кристаллической решетке.

Значимость для науки и производства полученных результатов

В результате работы диссертантом были установлены зависимости структуры получаемых материалов от условий получения, а также физико-технических свойств от структуры. Это, безусловно, имеет практическую значимость, поскольку может быть использовано при создании новых углеродных наноматериалов другими разработчиками.

На основании результатов проведенных исследований диссертантом разработаны способы получения материалов, сочетающих достаточно высокие механические свойства (модуль Юнга 43-110 ГПа, твердость 5.4-12.5 ГПа), низкую плотность ($\sim 2 \text{ г/см}^3$) и высокое упругое восстановление (не менее 80 %). Такое сочетание свойств говорит о перспективности практического использования. Это наряду с новизной технического решения позволило получить патент РФ (№ 2485047 от 03.11.2011 г.)

Диссертантом разработаны лабораторные регламенты на процесс получения компактного фуллереноподобного материала с высоким упругим восстановлением, основанный на двухстадийной обработке фуллерена C_{60} в газостате и последующей термобарической обработке, а также на процесс получения материала, содержащего наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой, основанный на термобарическом пиролизе ферроцена. Проведенные испытания материалов, произведенных в соответствии с данными регламентами, показали их соответствие высоким требованиям к современным материалам соответствующих классов.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, вывода и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Анализ материала диссертации и публикаций автора свидетельствует о том, что соискателем выполнен большой объем экспериментальных исследований в области создания и исследования особенностей формирования и преобразования фуллереноподобной структуры углерода при воздействии давлений и температур, разработке способов получения углеродных материалов с низкой плотностью, высокими механическими свойствами и упругим восстановлением, а также способов получения

материалов ядро-оболочка. Основное содержание диссертации Баграмова Р. Х. опубликовано в 17 статьях, 9 из которых в реферируемых журналах, 3 патентах на изобретение, результаты работ представлены на конференциях международного уровня и поэтому достаточно известно научной общественности. При исследовании структуры материалов использовались взаимодополняющие методы, а исследования проводились на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные положения, выводы и рекомендации не противоречат опубликованным литературным данным.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Из приведённого выше следует, что тема диссертационной работы актуальна, полученные результаты обладают необходимой новизной, налицо их значимость для науки и производства. Сформулированные положения, выводы и заключения обоснованы и достоверны. Полученные результаты соответствуют поставленной цели.

Основное содержание диссертации, а также научные положения, вынесенные на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах. Диссертация соответствует специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы», поскольку в ней рассматриваются закономерности получения дисперсных систем из нанокремнезёма; технологии компактирования частиц, управление структурой и свойствами материалов; а также создание технологий получения материалов.

Полученные компактные материалы с фуллереноподобной структурой могут найти применение в изделиях с высокой износостойкостью: подшипниках скольжения, фильерах и нитеводителях в текстильном производстве, токосъёмниках, износостойкой запорной арматуре, компонентах водяных и топливных насосов.

Материалы «ядро-оболочка», где ядро представляет собой карбид или нитрид железа, могут быть использованы в устройствах холодной эмиссии, как прекурсоры при росте нанотрубок и нанопроволок, как контрастные вещества для ЯМР анализа, для катализа, для получения магнитных жидкостей и других целей. Экспериментальные результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в ФГБНУ ТИСНУМ, ИФВД РАН, ИМЕТ РАН, АО «НИИГРАФИТ» и других организациях для разработки композитов на основе углерода, а также на основе веществ, слоистая структура которых схожа со структурой графита, включая слоистые нитриды, халькогениды и дихалькогениды ряда металлов, и другие похожие вещества.

Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации

Диссертационная работа Баграмова Р.Х. выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные результаты обладают научной новизной и имеют фундаментальное и практическое значение. Выполненная работа продолжает цикл исследований углеродных наноматериалов в условиях высоких давлений и температур, проводимых в ФГБНУ ТИСНУМ и других организациях. С положительной стороны можно отметить внутреннее единство работы, которое основано на рассмотрении фуллереноподобной наноструктуры углерода, и единого экспериментального подхода, основанного на применении методов высоких давлений и температур.

К недостаткам по содержанию диссертации и автореферата можно отнести следующее:

– в связи с тем, что терминология в данной области не устоялась, диссертанту следовало бы давать более четкие определения используемых терминов, и чаще делать отсылки на первоисточники;

– не ясно в чем заключается различие между терминами «фуллерен C_{60} » и «молекула фуллерена C_{60} »;

– не приведен примесный и фазовый состав использованных в работе наноалмазов, и не ясно, какое влияние примеси оказали на результаты экспериментов по их термобарической обработке;

– в таблице 3.2 (стр.60 диссертации) приведены данные по соотношению sp^2 и sp^3 связей в термобарически обработанных наноалмазах, предварительно термообработанных в вакууме, но для наноалмазов , термообработанных в вакууме, такие данные не представлены.

– диссертация оформлена достаточно аккуратно, но имеются некоторые отдельные неточности и технические погрешности.

Заключение

Отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической значимости выполненных Р. Х. Баграмовым работы. Полученные результаты соответствуют поставленной цели. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, а также анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором. Автореферат отражает содержание диссертации. Научные и практические результаты диссертации отражены в 17 печатных работах, включая 9 работ в журналах, рекомендованных ВАК, и 3 патентах РФ.

Диссертационная работа Баграмова Рустэма Хамитовича «Получение углеродных материалов с фуллереноподобной наноструктурой газостатическими и термобарическими методами» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение: использовать газостатические и термобарические методы для получения компактных материалов с фуллереноподобной структурой, а также материалов, содержащих наночастицы карбидов и нитридов железа, защищенных фуллереноподобными оболочками.

Представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г, а ее автор Баграмов Рустэм Хамитович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы». Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании научно-технического совета АО «ВНИИАЛМАЗ» протокол №9 от 24 апреля 2017 года.

Председатель научно-технического совета
АО «ВНИИАЛМАЗ» Доктор технических наук, профессор

А.Г. Бойцов

Ученый секретарь научно-технического Совета, к.т.н.

М.И. Шкарупа

Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента
АО «ВНИИАЛМАЗ» Москва 1107996, улица Гиляровского 65, телефон +7 (495) 681- 59-09,
Факс (495) 688-99-42, e-mail: vniialmaz@list.ru