

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам.директора ИМЕТ РАН,

к.т.н. И.О. Банных

«21» 06 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ерёмина Сергея Александровича
«Аддитивное формирование изделий из алмазных порошков методом СВЧ
плазмохимического осаждения из газовой фазы», представленной на
соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности
05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Актуальность работы

Аддитивные технологии представляют собой активно развивающуюся ветвь материаловедения, в том числе открывая возможности быстрого прототипирования. Особый интерес представляет печать изделий, состоящих из высокотвердых материалов, так как при этом обеспечивается возможность создания деталей с заданной формой при практическом исключении их сложной и дорогостоящей механической обработки. Алмаз является самым труднообрабатываемым соединением, что значительно снижает круг его потенциальных применений. Предложенный Ерёминым С.А. способ быстрого прототипирования алмазных изделий, заключающийся в применении газовой фазы позволит расширить области применения алмазных изделий, а также ускорить внедрение алмазных изделий сложной формы в новые

технологические циклы. Возможность создавать алмазные и алмаз-углеродные изделия заданной формы и размеров снижает затраты на обработку, уменьшает время получения алмазных изделий, и открывает новые области применения алмазных и алмаз-углеродных изделий. В этой связи, данное исследование представляет собой очень актуальную работу.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация содержит введение, 7 глав, выводы, список публикаций по теме диссертации, список использованных источников и приложения. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 189 рисунков, 21 формул. Список использованных источников включает 93 наименования.

Во введении сформулирована цель работы, задачи исследования, обосновывается ее актуальность, научная и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор современного состояния науки и техники в области производства алмаза, преимущественно рассматривается осаждения алмаза из газовой фазы. Автор рассказывает о существующих типах конструкций для роста алмаза из газовой фазы и обосновывает выбор СВЧ плазмохимической установки, работающей на частоте 2,45 ГГц, для выполнения исследования. Автор рассматривает существующие подходы, которые могут позволить получать небольшие алмазные объемные изделия простых форм, так же приводит способы, используя которые в работе помогут увеличить количество скрепляемых слоёв алмазного порошка.

Вторая глава посвящена используемым в работе исходным материалам, в качестве которых выступают алмазные порошки фракциями от 0/1 мкм до 300/400 мкм. Для экспериментов используется установка СВЧ плазмохимического синтеза алмазных пленок фирмы ASTeX. Стоит отметить, что для исследования автор использует современное исследовательское

оборудование, включающее сканирующий электронный микроскоп, рентгеновский дифрактометр, спектрометр комбинационного рассеяния, установку электронного парамагнитного резонанса.

В третьей главе представлена идея аддитивного формирования алмазных изделий с использованием газовой фазы. Автор приводит результаты оценки эффективной глубины проникновения реакции осаждения алмаза в насыпку алмазного порошка. По результатам расчетов, эффективная глубина проникновения реакции составляет в среднем сантиметр, что подтверждает практическую возможность аддитивного формирования сложных алмазных изделий с использованием газовой фазы.

В четвертой главе представлены поперечные изломы экспериментальных образцов полученных при разных концентрациях метана (5 об.%, 7 об.% и 9 об.%) на разных фракциях алмазных порошков. Автором установлено, что не зависимо от фракции алмазного порошка и концентрации метана глубина роста алмаза из газовой фазы не проникает дальше первого слоя. Данное высказывание подтверждается соответствующими спектрами комбинационного рассеяния. На первом этапе, автор, подобное поведение связывает с отсутствием прокачки газа через слои алмазного порошка. Проведение соответствующего эксперимента с прокачкой газа и изучение поперечных изломов показало, что глубина проникновения роста алмаза из газовой фазы не изменяется. Таким образом, автор установил, что такое поведение связано с отсутствием энергетической подпитки атомарного водорода СВЧ разрядом. Отсутствие подпитки ведет к снижению концентрации атомарного водорода необходимой для поддержания роста алмаза из газовой фазы. Также, согласно спектрам комбинационного рассеяния, автор показывает, что внутри алмазных порошков при прокачке газа идет рост различных аллотропных модификаций углерода. Возможность создания таких алмаз-углеродных композитов также может представлять практический интерес.

В пятой главе автор говорит об исследованиях, проводимых в высокоэнергетической зоне, то есть ближе к центру плазменного разряда к максимуму выделяемой мощности. Для этих целей используется тонкая вольфрамовая нить, которая засеивается алмазным порошком и вносится в плазменный разряд. В результате исследования структуры на СЭМ показан постепенный переход по высоте плазменного. Важным по утверждению автора является наличие переходной зоны по высоте плазменного разряда, в этой зоне возможен синтез различных углеродных композиций, в частности в эксперименте получена смесь пластинчатого алмаза с графеном. Автор указывает на то, что, регулируя размер алмазного порошка, а значит, создавая щелевые зоны определенных размеров, возможно создание различных гибридных структур. Так автором была получена гибридная структура, являющаяся смесью различных аллотропных модификаций углерода. Исходя из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния, подобная структура состоит из нанографита и наноалмаза с транс-полиацетиленовыми цепочками. Таким образом, автор указывает на новую возможность создания различных гибридных композиций

В шестой главе автором предложена схема изготовления изделий из алмазных порошков посредством использования поддерживающих конструкций. В качестве материалов поддерживающих конструкций автор использует, оксидные порошки. Выбор обосновывается тем, что рост алмаза на них идет в несколько ступеней, что занимает время и в течение процесса не образуется плотной алмазной пленки на порошке, что позволяет его легко отделить от алмазной конструкции. Также автор оценивает влияние оксидных порошков, находящихся рядом с алмазным порошком, на рост алмаза. Наличие кислорода может приводить к началу роста других аллотропных модификаций. Результаты фазового анализа, а также спектры комбинационного рассеяния показывают, что контакт с оксидным порошком не влияет на рост алмаза из газовой фазы, тем самым данная схема применима

при аддитивном формировании алмазных изделий. Автор учитывает то, что полученные изделия могут иметь не удовлетворительную шероховатость и предлагает для этого использовать процесс термохимической шлифовки. Эксперименты по термохимической шлифовке проводились в той же установке для роста алмаза, только в среде водорода без подачи метана. В результате экспериментов автор показал, что скорость термохимической шлифовки можно регулировать в широком диапазоне от 100 мкм /ч до 3 мм/ч, шероховатость поверхности после шлифовки составляет 0,5 мкм.

В седьмой главе представлены этапы аддитивного формирования алмазных изделий по разработанной ранее технологической схеме процесса. Чередую процессы нанесения слоев алмазного порошка и скрепления слоёв алмазом, осаждаемым из газовой фазы, автором за суммарное время 24 часа получен образец толщиной до 850 мкм. На полученных слоистых образцах было проведено исследование структуры, состава и плотности. Результаты исследования показали высокую пористость образцов. Имеются слои, которые не участвовали в процессе скрепления, что указывает на несовершенство технологии нанесения заданного количества слоёв алмазного порошка. Высокая пористость подтверждается результатами измерения плотности образцов. Теплопроводность образцов подтверждается соответствующим актом испытаний и находится в районе 100 Вт/м·К. Несмотря на несовершенство полученной структуры, она обладает полупроводниковыми свойствами, и работает как пассивный электронный компонент что подтверждается соответствующим актом исследования вольтамперной характеристики.

Завершается работа выводами по диссертации и перечнем использованной литературы. В приложениях приведены акты исследований ООО «ТВИНН» и ООО «Завод технической керамики», разработанные технологическая инструкция и технологические условия, а также полученные патенты.

Научная новизна исследования и полученных результатов.

Диссертационная работа Ерёмина С.А. содержит научную новизну и новые результаты, в частности: 1) предложен механизм роста аллотропных модификаций углерода из газовой фазы, заключающийся в необходимости непрерывного прямого контакта передаваемой СВЧ энергии веществам, участвующим в реакции образования алмаза. При частичном же экранировании слоем алмазного порошка поток СВЧ энергии частично прерывается, что и приводит к формированию промежуточных аллотропных модификаций углерода на поверхности и внутри насыпки алмазного порошка (пластинчатый алмаз, гибридная углеродная структура, нанокристаллический графит, алмаз со столбчатой структурой, углеродные нити); 2) Обнаружено существование переходных реакционных зон в плазменном разряде, обусловленных разной концентрацией атомарного водорода и метильных радикалов, образующихся в зависимости от градиента распределяемой СВЧ энергии в плазменном разряде, что и определяет переход от одной аллотропной модификации углерода к другой. 3) Показано, что контакт алмазных порошков с порошками оксида алюминия, оксида кремния, оксида циркония, не препятствует росту алмаза из газовой фазы, что позволит использовать их в качестве материала поддерживающих конструкций при аддитивном формировании изделий из алмазных порошков.

Практическая значимость и ценность полученных результатов

Применение существующих методов аддитивного формирования для печати изделий из алмаза не представляется возможным, так как алмаз из-за его метастабильного состояния при нагреве будет переходить в стабильную фазу графита. Диссертационная работа посвящена разработке нового технологического процесса аддитивного формирования алмазных изделий с

использованием газовой фазы, который обеспечивает эффективную возможность для аддитивного формирования изделий из алмаза.

На основе результатов исследования Ерёминым С.А. разработан технологический процесс аддитивного формирования изделий из алмазных порошков с использованием газовой фазы и оформлена на ООО «Завод технической керамики» соответствующая документация (Технологическая инструкция «На получение аддитивно сформированных алмазных пластин», ТУ26.11.22.190-001-279560342021 «Аддитивно сформированная поликристаллическая алмазная пластина»). На разработанную технологию получено два патента. Проведены исследования по сфероидизации модельного и оксидных порошков (оксида кремния, оксида алюминия). Здесь же предусмотрена термохимическая шлифовка для придания поверхности алмазного изделия заданной шероховатости. Практическая значимость работы также подтверждается тем, что аддитивным формированием с использованием газовой фазы из композитов алмаз-алмаз изготовлен алмазный варистор, который прошел испытания в организации ООО «ТВИНН» и был рекомендован к практическому применению в качестве пассивного электронного компонента.

Достоверность результатов работы обеспечена большим объемом экспериментального материала, полученного на современном сертифицированном оборудовании, их комплексным анализом и обработкой. Работоспособность разработанного технологического процесса подтверждается результатами испытаний созданного по нему объемного электронного алмазного компонента. Научные положения, выводы и заключения, сформулированные автором диссертации, подтверждаются хорошей повторяемостью экспериментальных результатов, систематическим характером проведенных исследований, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными других авторов.

Публикации по результатам диссертационной работы.

Основные результаты диссертации достаточно полно отражены в 14 публикациях, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus, 6 тезисах докладов в сборниках трудов международных и всероссийских конференций и 2 патентах.

Замечания по содержанию диссертации и автореферату

1. В работе не изучено влияние типа алмазных порошков на глубину проникновения и скорость роста алмаза из газовой фазы.
2. Не приведено сравнения экономических и качественных показателей алмазных изделий, полученных традиционным методом (с использованием механической обработки) и аддитивным формированием.
3. В разделе 2 отсутствует информация о методике и приборе для измерения шероховатости, а в подразделе 6.4 не обозначен конкретный параметр шероховатости, который оценивался после термошлифовки.
4. В разделе диссертации «3. Основы процесса аддитивного формирования алмазных изделий осаждением из газовой фазы» очень мало информации о технологии последовательной отсыпки слоев алмазного порошка и поддержании формы формируемого изделия, а такая информация носит очень важный характер именно для алмазных порошков.
5. Рисунок 7 в автореферате малоинформативен.
6. В тексте диссертации имеются грамматические ошибки и опечатки.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Текст диссертации написан грамотно, общепринятым научным языком, содержание автореферата отражает текст диссертации.

Рекомендации по использованию

Представленные в диссертационной работе результаты играют важную роль в развитии аддитивных технологий в области получения изделий из сверхтвёрдых материалов и композитов. Результаты и выводы диссертационной работы Ерёмина Сергея Александровича целесообразно использовать в следующих организациях: НИТУ МИСиС, г. Москва; ООО «ТВИНН», г. Москва; ООО «Завод технической керамики», Московская область.

Общее заключение

Диссертация Ерёмина С.А. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, посвящённую актуальной научной проблеме, имеющей теоретическое и практическое значение. Представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, направленную на решение актуальной задачи, а именно создание технологии быстрого прототипирования изделий на основе алмаза. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, основные результаты исследований опубликованы в печати.

Тематика диссертации Ерёмина С.А., её содержание и основные полученные результаты соответствуют требованиям паспорта научной специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденных Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации, Ерёмин Сергей Александрович заслуживает присуждения ученой степени

кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Работа заслушана и обсуждена на совместном коллоквиуме лабораторий ИМЕТ РАН: Лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Лаборатории физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов и Лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов («21» июня 2021 г., протокол № 4).

Председатель коллоквиума
Заведующий лаборатории прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов,
главный научный сотрудник,
чл.-корр. РАН, д.т.н.



Колмаков А.Г.

Ученый секретарь коллоквиума
пом. заведующего лаборатории прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов,
ведущий научный сотрудник, к.т.н.



Кобелева Л.И.