

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ КазНЦ РАН

Член-корр. РАН, д.ф.-м.н. Калачев А.А.



2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию КОСАРЕВОЙ Екатерины Константиновны

«Морфологические, механические и электрические свойства поверхности микрочастиц энергетических материалов и их функциональные характеристики», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

В настоящее время актуальным направлением исследований в области горения и взрыва является создание энергетических материалов, которые характеризуются высокой энергетической эффективностью, сочетающейся с высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к внешним воздействиям (удар, трение, электрический разряд и др.). Согласно современной теории инициирования, при механическом воздействии нагрев вещества и последующее его воспламенение происходят преимущественно вблизи микромасштабных дефектов и локальных неоднородностей поверхности частиц. Таким образом, исследование структуры поверхности частиц, ее микромасштабных свойств и процессов, протекающих на ней в результате внешнего воздействия, критически важно для обеспечения безопасности обращения с энергетическими материалами. Проведение детального анализа поверхности отдельных микрочастиц возможно с помощью современного метода атомно-силовой микроскопии (АСМ), включающего широкий набор методик для определения морфологии образца, распределения механических, электрических и магнитных свойств по его поверхности.

Диссертационная работа Косаревой Екатерины Константиновны посвящена установлению связи между свойствами поверхности микрочастиц энергетических материалов и ключевыми характеристиками, определяющими безопасность обращения с порошковыми энергетическими материалами — чувствительностью к механическим воздействиям и сыпучестью. Проанализировано влияние модификации полимерами, механического и теплового воздействий на структуру, механические и электрические свойства микрочастиц. Полученные данные сопоставлены с экспериментальными и

литературными данными по результатам определения чувствительности к удару и трению и сыпучести порошков энергетических материалов.

Можно выделить следующие результаты и выводы работы:

1. Методом атомно-силовой микроскопии определена энтальпия сублимации микрочастиц пентаэритрита тетранитрата (ТЭН), нанесенного на различные подложки. Установлены параметры эксперимента, необходимые для получения корректных значений энтальпии сублимации: материал подложки, минимальная высота микрочастиц, режим исследования. Показано, что выбранный метод позволяет использовать образцы ТЭН малой массы (менее 20 мкг).
2. Обнаружено новое явление — механически-инициированная перекристаллизация отдельных граней кристаллов энергетических материалов (ЭМ) при локальном микромасштабном воздействии. На примере 2,4,6-тринитрофенола и 3,4-динитро-1Н-пиразола установлено, что способность отдельных граней монокристаллов к перекристаллизации приводит к снижению чувствительности ЭМ к макромасштабному инициированию ударом и трением.
3. На примере композитного материала октоген/полимер установлено, что полимерное покрытие эффективно препятствует накоплению электрического заряда на поверхности кристаллов ЭМ.
4. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что данные о распределении электрического потенциала на поверхности микрочастиц ЭМ позволяют прогнозировать сыпучесть и чувствительность порошка ЭМ к удару и трению.

В работе установлена взаимосвязь чувствительности энергетических материалов к механическим воздействиям от способности граней кристаллов к перекристаллизации и от микромасштабного распределения электрического заряда на поверхности частиц. Показано, что на основе этой взаимосвязи можно оценить чувствительность порошковых материалов к удару и трению. Сформулированные в диссертации условия проведения эксперимента для получения корректного значения теплоты сублимации новых и термостабильных материалов методом АСМ позволяют значительно повысить безопасность исследования термохимических параметров энергетических соединений.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы из 170 источников, изложена на 94 страницах и включает 18 рисунков и 14 таблиц.

Во введении обозначена актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор. Описаны ключевые характеристики энергетических материалов, изложены принципы и методики АСМ. Рассмотрено современное состояние исследований энергетических соединений методами АСМ. Широкий спектр основанных на АСМ методик позволяет выполнять комплексное исследование морфологии образца и его механических и электрических свойств с высоким пространственным разрешением, проводить локальное механическое и термическое воздействие на образец, а также модифицировать его поверхность с помощью различных видов литографии. Однако, несмотря на большой объем накопленных данных, очевидно, что некоторые перспективные методы АСМ используются недостаточно. Так, опубликовано всего несколько примеров исследования распределения механических и электрических свойств по поверхности ЭМ, в то время как эти измерения обладают значительным потенциалом для детектирования примесей и неоднородностей поверхности. Существуют только единичные примеры применения локального механического и термического воздействия АСМ-зондом — методов, открывающих принципиальную возможность исследования первичных стадий формирования горячих точек, механического разрушения и термического разложения.

Таким образом, отмечаемая в современной литературе зависимость макромасштабных функциональных свойств энергетических материалов от микро- и наномасштабных характеристик их частиц не изучена в достаточной степени, информация о ней носит фрагментарный характер, поэтому существует необходимость в проведении дальнейшего систематического детального экспериментального исследования этой связи с применением современных методов атомно-силовой микроскопии. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости АСМ-исследования влияния свойств поверхности частиц энергетических материалов на их функциональные характеристики.

Вторая глава посвящена объектам исследования и использованным в работе методам. Описаны АСМ-методики исследования морфологических, механических и электрических свойств поверхности частиц. Приведены стандартные методы определения функциональных характеристик энергетических материалов: РФЭС, методов определения чувствительности к удару и трению и лабораторного метода измерения сыпучести. Обобщена информация об использованных в работе образцах и методах определения их микро- и макромасштабных свойств.

Третья глава посвящена исследованию сублимации микрочастиц пентаэритрита тетранитрата, нанесенных на подложки из различных материалов (кремний, золото, сапфир и слюда). В ней обсуждаются результаты исследования морфологических изменений микрочастиц пентаэритрита тетранитрата на различных подложках в

результате теплового воздействия. Обсуждается гипотеза о кристаллизации аморфной фазы образца при нагревании.

Четвертая глава посвящена исследованию морфологических изменений монокристаллов энергетических материалов, возникающих в результате микро- и макромасштабного механического воздействия. Изложены результаты исследования отклика монокристаллов на локальное микромасштабное механическое воздействие АСМ-зондом.

В пятой главе обсуждается влияние полимерного покрытия на структуру, механические и электрические свойства частиц октогена и связь этих свойств с функциональными характеристиками порошка. Для подтверждения наличия полимера на частицах октогена и исследования микроструктуры полученных композитных частиц применялся ряд современных высокоточных методов исследования поверхности, а именно сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), РФЭС и АСМ.

Систематическое исследование влияния структуры и свойств поверхности частиц на функциональные свойства энергетических материалов ранее не проводились. Полученные в работе результаты являются новыми и оригинальными. Достоверность результатов и выводов обеспечена применением современного экспериментального оборудования и апробированных методов исследования, анализом и обобщением большого количества экспериментального материала. Результаты работы согласуются с литературными данными и прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Материалы диссертационной работы в достаточной степени представлены в 7 публикациях в российских и международных изданиях, рекомендуемых ВАК. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Несмотря на высокий научный уровень диссертационной работы, к ней имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Известно (Бухараев А.А., Бердунов Н.В., Овчинников Д.В., Салихов К.М. ССМ-метрология микро- и наноструктур // Микроэлектроника. — 1997. — Т. 26, № 3. — С. 163–175.), что реальные размеры микро- и наночастиц могут отличаться от значений, полученных с помощью АСМ, за счет конволюции — так называемого эффекта свертки игла АСМ-поверхность. Вопрос: учитывался ли эффект конволюции при определении реальных размеров кристаллов?
2. На стр. 32 в таблице 2 приведены характеристики зондов и области их применения. Обычно для определения адгезии используются «мягкие» зонды. Хотелось бы получить пояснения по выбору «жесткого» зонда NSG-15 (константа жесткости = 40 Н/м) для адгезионных исследований. Как отличались значения адгезии, полученные этим зондом, от значений адгезии, полученных с помощью «мягких» зондов CSG30 и NSG01?


3. Сложно оценивать АСМ изображения в отсутствии вертикальной шкалы Z (таблица 4 на стр. 43, таблица 5 на стр. 44 и далее 2D изображения). Это особенно важно для таблицы 8 (стр. 53), в которой приведены данные по высотам ступеней роста кристаллов. Какими причинами руководствовался автор, когда на АСМ изображениях не приводил вертикальную шкалу? Ведь получение трехмерного изображения в АСМ — это одно из важных достоинств этого метода. Кроме того, сравнение разброса по высоте для разных изображений одинаковой площади дает дополнительное понимание о размерах объектов на поверхности.
4. Как контролировалась влажность воздуха? Только внутренними датчиками микроскопа? Насколько они откалиброваны? (см. стр. 39, 58, 60, 85 и др.).
5. Нет литературной ссылки на формулу 2.1.
6. Возникает вопрос по поводу увеличения объема частиц при нагреве за счет их кристаллизации (см. стр. 48). «Аморфные диэлектрики имеют, как правило, меньшую плотность чем кристаллические того же состава, (см. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твёрдого тела. — М.: «Высшая школа», 2000. — 494 с. — ISBN 5-06-003770-3). Это означает, что при переходе аморфной частицы в кристаллическое состояние ее объем должен уменьшаться. Что подтверждает формирование при нагревании кристаллических частиц?
7. В диссертации не дано подробное обоснование, зачем нужно определять энтальпию сублимации энергетических материалов.
8. Непонятно, профиль какой поверхности приведен на рис. 10а (см. стр. 56, рисунок 10).
9. На рисунке 18 непонятно, какие красные точки соответствуют каким полимерным покрытиям (см. стр. 74).

Отмеченные недостатки не снижают научной и практической ценности работы Косаревой Е.К. Доклад Косаревой Е.К. был заслушан на заседании научного семинара отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук. Отзыв утвержден на заседании ученого совета Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» протокол № 21 от 11.09.2024 г.


Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства

Российской Федерации № 355 от 21 апреля 2016 года, и является научно-квалификационной работой, в которой установлена связь между микромасштабными характеристиками поверхности частиц и функциональными свойствами энергетических материалов. Автор диссертации Косарева Екатерина Константиновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Главный научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, заслуженный деятель науки Республики Татарстан, член-корр. Академии наук Республики Татарстан, д.ф.-м.н., профессор

 А.А. Бухараев

Старший научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, к.х.н.

 С.А. Зиганшина

Руководитель Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, к.ф.-м.н.

 С.М. Хантимеров

«12» сентября 2024 г.

Адрес: 420111, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31

Тел.: +7 (843) 231-90-00

E-mail: presidium@knc.ru