

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию А. А. Красилина «Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния, 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа А. А. Красилина нацелена на создание научной основы синтеза гидросиликатных наносвитков различного строения и состава, которые могут использоваться при разработке новых наноматериалов, в том числе новых композитных материалов с наполнителем в виде таких наносвитков. Работа состоит из небольшой теоретической части и обширного экспериментального раздела.

В теоретической части предложена модель, описывающая самопроизвольное сворачивание напряженной двухслойной пластины конечных размеров в свиток как механизм релаксации напряжений решеточного несоответствия. Расчеты проводятся на основе изменения энергии, сопровождающего такое сворачивание, в приближении линейной упругости упруго-однородной и изотропной пластины. Предполагается также, что геометрической моделью свитка является спираль Архимеда с некоторым внутренним радиусом. Анализ найденного выражения для изменения энергии позволил автору изучить оптимальную геометрию наносвитка в зависимости от значений параметров модели и сравнить свои результаты с экспериментальными данными для гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила и галлуазита. Результаты такого сравнения свидетельствуют в пользу предложенной модели.

Экспериментальная часть работы содержит подробное исследование влияния состава, строения исходной композиции и параметров гидротермального синтеза на процессы формирования и роста наносвитков. Особое внимание уделено также определению тех свойств синтезированных гидросиликатных наносвитков, которые важны для их применения в композитных материалах. При выполнении этой части работы использован широкий спектр экспериментальных методов, включающий рентгеновскую дифрактометрию, инфракрасную спектроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, Мёссбауэровскую спектроскопию, атомно-силовую микроскопию, магнитные измерения и адсорбционно-структурный анализ. В результате получены важные заключения об особенностях технологии получения, состава и морфологии наносвитков, а также об их магнитных и механических свойствах.

Актуальность темы представленной работы не вызывает сомнений. Фундаментальные и прикладные исследования разнообразных нанотрубок проводятся во всех индустриально развитых странах мира, и объем этих исследований постоянно растет. В частности, в базе данных Web of Science содержится около 200 000 публикаций по этой теме, в течение последних 10 лет ежегодно публикуется более десяти тысяч таких работ (в 2015 г. – 21 043 публикации), причем работы в области физики и химии составляют примерно 78 % от общего числа этих публикаций. Диссертационная работа А. А. Красилина лежит полностью в русле этих исследований. Она посвящена изучению одного из ярких представителей класса нанотрубок – нанотубулярных гидросиликатов, которые широко распространены в природных минералах и могут быть синтезированы искусственным путем. В работе решаются актуальные проблемы разработки теоретической модели сворачивания гид-

росиликатной двухслойной пластинки в наносвиток оптимальной морфологии, экспериментального исследования влияния технологии гидротермального синтеза на формирование и рост наносвитков, а также экспериментального изучения свойств гидросиликатных наносвитков.

Научная новизна представленных автором результатов очевидна. Ему впервые удалось разработать простую континуальную модель сворачивания наносвитка, с помощью которой можно легко предсказывать оптимальные размеры и морфологию наносвитка с учетом значений энергии свободной поверхности и энергии взаимодействия составляющих его слоев. Впервые подробно изучено влияние химического состава, строения исходной композиции и основных технологических параметров гидротермального синтеза на размеры, морфологию, общий и локальный химический состав гидросиликатных наносвитков. Впервые экспериментально определены их упругие и магнитные свойства. В частности, здесь можно выделить важные заключения о том, что морфологией и свойствами продуктов гидротермального синтеза можно управлять путем целенаправленного изоморфного замещения катионов в структуре гидросиликата магния, что локальная концентрация изоморфных катионов в наносвитке радиально-неоднородна и зависит от его кривизны, что наносвитки гидросиликата никеля при температурах ниже 23.7 К проявляют ферромагнитные свойства, что модуль Юнга наносвитков гидросиликата магния и никеля падает с ростом их наружного диаметра.

Полученные А. А. Красиным **результаты, выводы и рекомендации** представляются вполне обоснованными и достоверными. Об этом свидетельствует использование при разработке теоретической модели хорошо известных соотношений классической линейной теории упругости, описывающих цилиндрический изгиб тонких пластинок, применение в экспериментальной части работы хорошо апробированных методов синтеза нанотубулярных гидросиликатов и экспериментального анализа их структуры и свойств. Полученные автором теоретические результаты сравнивались с его собственными экспериментальными данными, а также с результатами предшествующих экспериментальных работ, и обнаруживалось их хорошее качественное, а часто и количественное соответствие. В пользу обоснованности и достоверности выводов работы свидетельствует и ее апробация на престижных международных конференциях, и публикация ее результатов в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах.

Научная значимость работы высока. Предложенная в ней теоретическая модель может использоваться для поиска новых тубулярных гидросиликатов и предсказания их оптимальных размеров и морфологических особенностей. Результаты экспериментальных исследований формируют большой массив новой научной информации о влиянии технологических параметров гидротермального синтеза на размеры, морфологию, строение и свойства гидросиликатных наносвитков. В целом, результаты работы А. А. Красилина могут служить научной основой для синтеза гидросиликатных наносвитков различного строения и состава.

Поскольку гидросиликатные наносвитки перспективны для применения в качестве наполнителя в новых композитных наноматериалах, проведенные в работе А. А. Красилина исследования их морфологии, структуры и свойств имеют большое **практическое значение**.

В целом, данная диссертация представляет собой законченное теоретическое и экспериментальное исследование, объединенное единым замыслом и построенное логично и естественно. Она содержит достаточно полный и ясный обзор литературы, который имеет собственную научную ценность и может быть опубликован в виде отдельной обзорной

статьи. Вся работа написана простым, понятным и совершенно грамотным русским языком. Оформление большей части диссертации можно считать образцовым.

В то же время, по работе можно сделать ряд критических замечаний:

1. Результаты измерения модуля Юнга на отдельных наносвитках синтезированного хризотила близких размеров дают разброс значений в 3–5 раз (табл. 3.7, рис. 3.46, стр. 114, 115), что заставляет усомниться в пригодности выбранного метода измерений для данных объектов.
2. В диссертации имеется путаница с использованием различных характеристик жесткости изучаемых материалов и с единицами их измерения. Так, в формуле (2.2) на стр. 32 фигурирует величина k – изгибная жесткость пластинки, для которой указана единица измерения – Н/м, при использовании которой не получается правильной размерности в первом равенстве формулы (2.2). На самом деле, изгибная жесткость пластинки должна измеряться в Н·м. Далее, в формуле (2.30) на стр. 46 фигурирует величина k_{\min} , про которую сказано, что это «минимальная изгибная жесткость, Н/м». На самом деле, по смыслу формулы (2.30), это не изгибная жесткость, а коэффициент упругости (жесткость пружины), действительно измеряемый в Н/м. Между этими величинами имеется линейное соотношение: изгибная жесткость стержня равна одной трети от коэффициента его упругости, умноженного на куб его длины [Е.А. Иванова и др., ЖТФ 76 (2006) 74]. Таким образом, величина k , фигурирующая далее в модели сворачивания наносвитка в нумерованных формулах на стр. 35 и в формулах (2.3)–(2.6), (3.2), (3.4)–(3.7), (3.10), – это изгибная жесткость пластинки с размерностью Н·м, а величина k_s , используемая для расчета модуля Юнга наносвитка и приведенная в табл. 3.7 (стр. 114), – это коэффициент упругости наносвитка с размерностью Н/м.
3. На рис. 3.1 (стр. 51) нет соответствия между значениями по оси ординат для двух графиков, один из которых (правый) представляет собой увеличенный фрагмент другого (левого). На правом графике минимум кривой 3 приходится на значение $\Delta E \approx -0.762$ мДж/м², на левом – на значение $\Delta E \approx -5$ мДж/м².
4. Трехмерный рисунок 3.12 на стр. 65, демонстрирующий зависимость изменения энергии наносвитка при сворачивании от его длины и числа витков, получился малоинформативным и неудобным для анализа. Значительно удобнее и нагляднее была бы плоская карта изменения энергии, построенная в тех же координатах.
5. Можно сделать также ряд замечаний по оформлению диссертации. В частности, некоторые рисунки – очень мелкие (рис. 1.5 и 3.10(б)), на рис. 3.43 очень мелкие надписи. На рис. 3.37 и в подписи к нему нет тех буквенных обозначений фотографий, на которые есть ссылки в основном тексте. В подписи к рис. 3.24 использована численная нумерация фотографий, а на самом рисунке – буквенная. В подписи к рис. 3.39 нет описания части (б). В тексте встречаются пропуски слов, опечатки и несоответствия. Из наиболее существенных недочетов выделим неправильную ссылку [416] к формуле (2.2), отсутствие определения величин u_a в формуле (2.11) и M в формуле (2.12), лишнее слагаемое h_t в скобках в третьем равенстве системы (2.19), не обоснованный в тексте выбор в качестве средних величин $\Delta\sigma = 0.3$ Дж/м² из интер-

вала ($-0.6 \dots 0.6$) Дж/м² и $u_a = 0.01$ Дж/м² из интервала ($0 \dots 0.1$) Дж/м² в нижних строчках табл. 3.1.

Сделанные замечания, конечно, никак не затрагивают основных результатов диссертации и не снижают ее общей высокой оценки. Работа А. А. Красилина имеет несомненную высокую научную и практическую ценность. Материал диссертации достаточно полно отражен в опубликованных автором работах. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа А. А. Красилина «Формирование и свойства гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила» удовлетворяет всем критериям, установленным Положением «О присуждении ученых степеней», а ее автор, А. А. Красилин, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния, 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник
лаборатории механики наноматериалов
и теории дефектов ИПМаш РАН,
доктор физ.-мат. наук

М. Ю. Гуткин

Гуткин Михаил Юрьевич

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
лаборатории механики наноматериалов и теории дефектов
Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки
Института Проблем Машиноведения РАН (ИПМаш РАН)

Почтовый адрес: Моховая ул., д. 22, кв. 83, Санкт-Петербург, 191028
Тел.: 8-921-322-01-56
E-mail: m.y.gutkin@gmail.com