

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Лозанова Виктора Васильевича «Синтез и физико-химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах на основе гафния, тантала и иридия» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Лозанова Виктора Васильевича посвящена изучению взаимодействия иридия с карбидами тантала и гафния, разработке методов нанесения покрытий на их основе на углеродные материалы.

Актуальность темы исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как проблема создания материалов и покрытий для экстремальных условий эксплуатации является сложной и до сих пор нерешённой задачей, которая должна учитывать ряд функциональных свойств и реакционную способность входящих в состав компонентов. К сожалению, отсутствие либо ограниченность и разрозненность данных по физико-химическим свойствам многокомпонентных систем на основе иридия являются существенным препятствием к разработке материалов и покрытий на его основе для экстремальных условий эксплуатации. Тройные системы гафний – углерод – иридий и тантал – углерод – иридий изучены достаточно поверхностно и явно недостаточно для полноценного применения. Отдельный интерес представляют интерметаллические соединения на основе иридия, образующиеся в результате химического взаимодействия благородного металла и тугоплавких карбидов. Для полного раскрытия их практического потенциала для современного материаловедения необходимо решение ряда фундаментальных задач, включая разработку и оптимизацию методов синтеза интерметаллических соединений, материалов и покрытий на их основе.

Решаемые в настоящей работе задачи актуальны как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, заключения, списка литературы (437 ссылок) и двух приложений. Объём диссертации составляет 205 страниц и включает в себя 83 рисунка и 7 таблиц. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во **введении** отмечается актуальность работы, показана степень разработанности темы исследования в мире, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения и обосновано соответствие темы работы области химии твердого тела.

Глава 1 диссертации является добротным написанным литературным обзором, в котором отражены основные сведения по свойствам и методам получения карбидов тантала и гафния, иридия и интерметаллических соединений иридия и переходных металлов (Hf, Ta). Особое внимание уделено окислительной и абляционной стойкости этих соединений. На основе

проведённого анализа делается вывод о перспективности направления исследований. Изложение материала в литературном обзоре логично и последовательно.

Глава 2 посвящена термодинамическому анализу гетерогенных равновесий в многокомпонентных системах $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ (где $M = Ta, Hf$). На основе проведённого моделирования диссертантом показано, что в этих системах возможны процессы реакционного осаждения тугоплавких карбидов на углерод с использованием в качестве транспортного агента фторсодержащих соединений. Отдельно необходимо отметить, что диссертантом сделан акцент на необходимости учёта возможного влияния материала реактора (кварцевого стекла) на процессы переноса.

В методической **Главе 3** подробно описаны методики экспериментов по химическому осаждению из газовой фазы, твердофазному спеканию порошков и получению материалов на основе соединений иридия с использованием кремния в качестве спекающей добавки.

Экспериментальные результаты по химическому осаждению из газовой фазы представлены в **Главах 4 и 5**. С применением адекватных методов исследования показано, что в условиях реакционного осаждения на углероде формируются карбиды тантала и гафния. Исследована зависимость состава карбидов от длительности эксперимента. Автором установлено, что в условиях реакционного осаждения иридий, полученный МОСVD методом, реагирует с газовой фазой, содержащей фториды тантала/гафния и кремния с образованием интерметаллидов и силицидов. Обобщение экспериментальных данных и данных термодинамического моделирования (с учетом предположения о том, что иридий не переносится через газовую фазу) позволило В.В. Лозанову предложить схему фазообразования с участием иридия.

В чрезвычайно интересной и с фундаментальной, и с практической точки зрения **Главе 6** рассмотрены особенности взаимодействия составов «иридий – карбид гафния» и «иридий – карбид тантала». Существенным результатом является установление границ областей гомогенности твердых растворов замещения на основе иридия, $TaIr_3$ и $HfIr_3$. Автором показано, что по данным РФА начало химического взаимодействия заметно уже при $1100^\circ C$.

Получению и исследованию окислительной стойкости материалов на основе интерметаллических соединений иридия посвящена **Глава 7**. По результатам испытаний (Hf, Ir)-содержащий образец демонстрирует более высокую стабильность в условиях длительного воздействия плазменной струи. В то время как (Ta, Ir)-содержащий материал в результате окисления при $2000^\circ C$ образует жидкую оксидную фазу, что затрудняет его эксплуатацию при более высоких температурах.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Научная ценность и новизна работы заключается в том, что на основе термодинамического моделирования систем $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ (где $M = Hf, Ta$)

сформулированы и предложены схемы фазообразования при реакционном осаждении из газовой фазы с участием фтора как транспортирующего элемента, с учётом, в том числе, возможного влияния материала реактора (SiO_2) на химические транспортные процессы. Обоснованность предложенных схем подтверждается согласованностью с экспериментальными результатами. С использованием подходов реакционного осаждения из газовой фазы продемонстрирована возможность синтеза интерметаллических соединений иридия при относительно низких температурах (1000°C). В.В. Лозановым экспериментально показано, что при участии материала реактора в процессах переноса через газовую фазу возникают параллельно-последовательные химические процессы, приводящие к росту монокристаллов оксидов HfO_2 , Ta_2O_5 и оксифторида $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$, которые могут представлять интерес для оптики. На основании исследования твердофазного взаимодействия тугоплавких карбидов с иридием на тройных фазовых диаграммах выделены области существования твёрдых растворов на основе MIr_3 и Ir в равновесии со свободным углеродом. Разработан и предложен подход к получению новых (Hf , Ir)– и (Ta , Ir)–содержащих материалов, обладающих высокой окислительной и абляционной стойкостью.

Практическая значимость работы заключается в том, что диссертантом получены и представлены закономерности формирования комплексных покрытий методами химического осаждения из газовой фазы, которые могут быть использованы для целенаправленного синтеза аналогичных составов. Установлено, что в условиях реакционного осаждения из газовой фазы кварцевое стекло вступает в химическое взаимодействие со фторсодержащей газовой средой, что приводит к формированию монокристаллов оксидов и оксифторидов переходных металлов (гафния и тантала), имеющих люминесцентные свойства. Особенной практической значимостью обладает установленный факт, что химическое взаимодействие между тугоплавкими карбидами и иридием с образованием твердых растворов MIr_3 начинается при температурах около 1100°C . Данные результаты представляют интерес в качестве низкотемпературного способа получения интерметаллических соединений иридия. Кроме того, разработаны и испытаны под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха новые материалы на основе интерметаллических соединений иридия для экстремальных условий эксплуатации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации В.В. Лозанова следующие **вопросы и замечания**:

1. Известно, что при нанесении металлических покрытий методом MOCVD с применением координационных соединений в качестве прекурсоров происходит значительное

загрязнение продукта углеродом. Изучались ли покрытия, полученные в восстановительной среде из ацетилацетоната иридия, на содержание примесей углерода, например, с применением КР-спектроскопии?

2. В работе отмечено, что при увеличении времени реакции для системы Hf-C-F происходит изменение стехиометрии полученного карбида гафния с $\text{HfC}_{0.98}$ до $\text{HfC}_{0.80}$. Проводилось ли изучение градиента распределения углерода по толщине покрытия?

3. В разделе 4.1.3 показано, что для системы Ta-C-F при времени выдержки 12 и 24 ч образуется довольно большое количество Ta_2C , по своим свойствам уступающего TaC, а при 36-часовом процессе эта фаза не проявляется. Означает ли это, что фаза Ta_2C существует и в этом случае, но капсулирована в глубине покрытия? Для системы Ta-C-Si-O-F образования Ta_2C не наблюдалось. Из текста диссертации не вполне понятно, какую методику применяли для получения многослойных покрытий.

4. Довольно трудно согласиться с тем, что добавка при изготовлении образцов на основе интерметаллидов HfIr_3 и TaIr_3 для испытаний на абляционную стойкость 15 об. % кремния является малой. Присутствие такого количества кремния должно оказывать значительное влияние на окислительную стойкость материала в целом.

5. Как мне кажется, в своих дальнейших исследованиях автору следует привлекать метод ДСК/ТГА, который для объектов диссертации может дать большое количество важной информации.

В работе присутствует небольшое количество опечаток, неудачных выражений и погрешностей в оформлении рисунков, что, в общем, свойственно для объемных текстов и не портит общего положительного впечатления о представленном материале.

Высказанные замечания не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

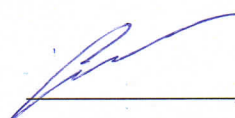
Таким образом, в рамках диссертации поставлена и решена важная и актуальная задача, получены научные результаты, способствующие развитию химии твердого тела и неорганического материаловедения: на основании данных термодинамического моделирования разработаны методики нанесения покрытий сверхтугоплавких карбидов TaC и HfC методом RCVD, изучено влияние параметров синтеза на характеристики продуктов; показана возможность низкотемпературного (1000°C) газофазного синтеза иридийсодержащих интерметаллидов тантала и гафния (HfIrSi и TaIr_3 получены впервые); изучено взаимодействие в системах MC – Ir ($1000 - 1600^\circ\text{C}$), что позволило уточнить тройные фазовые диаграммы систем Hf – C – Ir и Ta – C – Ir; созданы новые сверхвысокотемпературные материалы на основе TaIr_3 и HfIr_3 и экспериментально показана их перспективность для экстремальных условий эксплуатации.

Полученные автором результаты создают предпосылки для создания практически востребованных неорганических материалов с улучшенными характеристиками, прежде всего, стойкостью к воздействию потока воздушной плазмы при температуре выше 2000°C .

Диссертация соответствует п. 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», п. 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов», п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов», п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» паспорта специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Синтез и физико-химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах на основе гафния, тантала и иридия» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и другим требованиям ВАК. Автор работы, Лозанов Виктор Васильевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Лаборатории химии легких элементов и кластеров
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

 Симоненко Елизавета Петровна

119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, 31
Тел. +7 (495) 954-41-26, e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Подпись Симоненко Е.П. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
кандидат химических наук

 Смирнова М.Н.

