

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

Материалы и покрытия на основе иридия и его соединений представляют большой научный и практический интерес вследствие высокой коррозионной стойкости. Одной из наиболее актуальных областей является разработка материалов и покрытий для эксплуатации в условиях сверхвысоких температур (выше 2000°C) в потоке воздуха. Несмотря на предлагаемые варианты решения (материалы на основе HfB_2/SiC , высокотемпературная керамика, многослойные покрытия на основе иридия), ни одна концепция не может полностью удовлетворить предъявляемым требованиям по ряду физико-химических свойств, таких как излучательная способность, теплопроводность, твердость и прочность, температура плавления, окислительная и абляционная стойкость. В диссертационной работе Лозанова Виктора Васильевича рассматриваются системы $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$ и $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$ как возможные кандидаты для создания на их основе абляционностойких материалов. Работа посвящена фундаментальным вопросам, связанным в том числе с химическими превращениями, влиянием условий получения на фазовый состав и микроструктуру материалов, получаемых на основе этих систем, которые ранее в литературе не были известны. Таким образом, актуальность темы исследования очевидна и не вызывает сомнений.

При выполнении диссертационной работы автором был решен ряд научных задач:

- проведено термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) в условиях реакционного осаждения из газовой фазы, в том числе в присутствии SiO_2 , как материала реактора;
- исследованы закономерности образования тугоплавких соединений в (Hf, Ir) - и (Ta, Ir) -содержащих системах в условиях реакционного химического осаждения из газовой фазы; изучено влияние материала реактора на механизмы фазообразования;
- установлены закономерности твердофазных взаимодействий в системах иридий – карбид гафния и иридий – карбид тантала в интервале температур 1000 – 1600°C;
- изучено поведение тугоплавких (Hf, Ir) - и (Ta, Ir) -содержащих материалов в условиях воздействия высокоскоростных потоков плазмы, в том числе проведено физико-химическое исследование микроструктуры, элементного и фазового состава материалов до и после окислительных испытаний.

На основе экспериментальных результатов и теоретических расчетов В.В.Лозанов установил, что в гетерогенных системах $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) осуществляется односторонний

химический транспорт тугоплавкого металла в форме низших фторидов через газовую фазу на углерод с образованием карбидной фазы МС. Обнаружено, что участие материала реактора (SiO_2) приводит к возникновению ряда дополнительных последовательно-параллельных процессов химического транспорта, приводящих к формированию конденсированных фаз оксидов, оксифторидов и силицидов переходных металлов. Впервые полученные таким способом высокочистые монокристаллы моноклинного диоксида гафния имеют большой потенциал применения в оптике в качестве люминесцентного материала, а также в биохимии в качестве подложек для иммобилизации нуклеиновых кислот. Кроме того, на основе экспериментальных данных и термодинамического моделирования был предложен механизм формирования конденсированных фаз TaIr_3 , HfIrSi и IrSi , которые были впервые получены в условиях реакционного осаждения из газовой фазы с участием иридия в качестве подложки при 1000°C . Подробное изучение твердофазного взаимодействия иридия с карбидом гафния и иридия с карбидом тантала позволило установить существование областей гомогенности у твердых растворов замещения на основе $\text{MIr}_{3\pm x}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$). А результаты испытаний окислительной устойчивости материалов, полученных на основе интерметаллических соединений иридия, свидетельствуют о потенциальной применимости в экстремальных условиях ($T = 2000 - 2200^\circ\text{C}$).

Диссертация изложена на 205 страницах, содержит 83 рисунка и 7 таблиц. Работа состоит из введения, семи глав, выводов, заключения, списка литературы (437 наименований) и двух приложений. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Введение посвящено актуальности темы исследования, формулировке цели и научных задач. Автором изложены положения, выносимые на защиту, а также приведены научная и практическая значимость.

В **Главе 1** выполнен анализ имеющейся литературы по физико-химическим свойствам и способам получения карбидов тантала и гафния, иридия и интерметаллидов HfIr_3 и TaIr_3 . На основе обзора литературы обоснована актуальность работы, ее цель и задачи. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность изучаемого объекта с фундаментальной и прикладной точек зрения.

Во **второй главе** детально изложены результаты термодинамического моделирования равновесий в системах $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ и $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Hf}$). Установлено, что в системах возможны процессы химического транспорта переходного металла через газовую фазу в форме низших фторидов. Движущей силой химического транспорта является градиент концентраций низших фторидов в газовой фазе над конденсированными. Показано, что введение в систему $\text{Ta} - \text{C} - \text{F}$ кремния и кислорода приводит к снижению концентраций фторидов тантала в газовой

фазе, в то же время в системе с гафнием наличие Si и O не оказывает существенного влияния на концентрацию фторидов гафния. Также, автором предложены основные химические реакции, происходящие в системах, и рассчитаны их константы равновесия.

В экспериментальной части (Глава 3) подробно описаны пути и методики получения комплексных покрытий методами химического осаждения из газовой фазы. Приведены конфигурации экспериментов по реакционному CVD для $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$. Также приведены методики проведения исследований по твердофазному спеканию порошков и получению материалов на основе (M, Ir)-содержащих соединений. В процессе физико-химического исследования полученных образцов использовался комплекс современных методов исследования, включающий рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием программного комплекса для качественного и количественного определения фаз, а также определение структурных параметров фаз на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм; сканирующую электронную микроскопию высокого разрешения (СЭМ) с элементным анализом, проводимым с использованием метода энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС); спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия).

В четвёртой главе приводятся результаты получения комплексного покрытия Ir/MC на углеродных подложках в последовательности «осаждение MC методом реакционного CVD на углерод – осаждение иридия методом МО CVD». Показано, что экспериментальные результаты согласуются с результатами термодинамического моделирования. Разработана методика получения высокочистых монокристаллов моноклинного диоксида гафния. Установлено, что в процессе дальнейшего осаждения иридия на карбидный слой в условиях МО CVD ($T = 550^{\circ}C$) химического взаимодействия между слоями с образованием новых фаз не происходит.

В пятой главе описаны результаты получения комплексного покрытия на углеродных подложках в обратной последовательности «осаждение иридия методом МО CVD на углерод – осаждение MC методом реакционного CVD». Установлено, что в условиях реакционного CVD образуются интерметаллические соединения $TaIr_3$ и $HfIrSi$. Температура проведения процесса составляла $1000^{\circ}C$. Было обнаружено, что химического транспорта иридия через газовую фазу не происходит. На основании термодинамического моделирования, проведённого в системах $M - C - Si - O - F$, были предложены основные реакции, описывающие экспериментальные результаты.

В шестой главе диссертации приведены результаты детального исследования твердофазного взаимодействия иридия с карбидами тантала и гафния. Установлено, что в системах тугоплавкий карбид – иридий формируются только интерметаллические фазы MIr_3 с кубической структурой. Также установлено существование областей гомогенности у этих фаз. Взаимодействие происходит с выделением свободного графитизированного углерода, наличие которого фиксируется КР-спектроскопией.

В **седьмой главе** обсуждаются результаты физико-химического исследования материалов на основе интерметаллических соединений иридия. Первая часть главы содержит исследования морфологии, микроструктуры и фазового состава полученных материалов. Вторая часть посвящена физико-химическому исследованию материалов, испытанных в условиях воздействия высокотемпературного потока плазмы.

При чтении рецензируемой работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В литературном обзоре отмечено, что одними из основных теплофизических параметров являются теплопроводность и излучательная способность поверхности. Определялись/оценивались ли эти свойства? Корректировалась ли температура поверхности, определяемая в процессе испытаний на абляционную стойкость?
2. В Приложении 1 на странице 201 приведено уравнение $5\text{TaOF}_{3(r)} = 3\text{TaF}_{5(r)} + 2\text{Ta}_2\text{O}_{5(\text{ТВ})}$ с опечаткой.
3. На странице 143 автор пишет, что комплексные покрытия, полученные из газовой фазы, демонстрируют умеренную абляционную устойчивость. Однако автор не приводит каких-либо данных по испытаниям в виде графиков, таблиц или рисунков.
4. В главах 4 и 5 автор, описывая покрытия, употребляет словосочетания «хорошая/слабая адгезия». К сожалению, никаких количественных значений, характеризующих адгезию на границе «покрытие-подложка», в работе не приводится. Проводились ли такие исследования?

Приведённые замечания не снижают высокий уровень исследований, выполненных в рамках диссертационной работы и, в большей степени, носят рекомендательный характер. Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей (7 работ) и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Достоверность результатов диссертационной работы определяется следующими факторами: 1) воспроизводимостью экспериментальных результатов; 2) согласованностью данных исследования, полученных независимыми современными методами рентгенофазового и элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, КР-спектроскопии. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рецензируемая 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

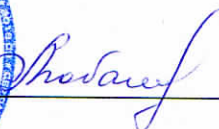
Ульяницкий Владимир Юрьевич
Доктор технических наук, доцент
Главный научный сотрудник
Лаборатории детонационных течений
ФГБУН Института гидродинамики
им. М.А. Лаврентьева СО РАН



Ульяницкий В.Ю.

630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, 15
Тел. +7 (383) 333-00-03, e-mail: ulianv@mail.ru

Подпись Ульяницкого В.Ю. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН Института гидродинамики
им. М.А. Лаврентьева СО РАН
кандидат физико-математических наук
Любашевская Ирина Васильевна



Любашевская И.В.

22.11.2018