

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
чл.-корр. РАН

В.П. Федин



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук на диссертационную работу

Лозанова Виктора Васильевича

**«Синтез и физико-химическое исследование тугоплавких соединений,
образующихся в системах на основе гафния, тантала и иридия»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Лозанова Виктора Васильевича посвящена изучению процессов синтеза и реакционной способности иридия, тугоплавких карбидов тантала и гафния, а также интерметаллидов. Рассматриваемые соединения обладают рядом привлекательных термомеханических и функциональных свойств, что обуславливает практический интерес к применению в экстремальных условиях эксплуатации, в качестве компонентов материалов. Необходимо отметить, что реакционная способность индивидуальных соединений и многокомпонентных систем с участием иридия – один из важнейших факторов, учитываемых при разработке новых материалов и покрытий, является малоизученной и практически не освещена в современной литературе.

Диссертационная работа Лозанова В.В. нацелена на решение фундаментальных задач, включающих изучение химических превращений с участием иридия и карбидов переходных металлов в условиях осаждения из газовой фазы и высокотемпературного твердофазного взаимодействия, а также исследование окислительной и абляционной стойкости материалов, полученных на основе интерметаллических соединений иридия, в экстремальных условиях. В литературе отсутствуют сведения о понимании фундаментальной взаимосвязи «состав – структура – свойство» для систем $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$ и $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$ и практически не освещены вопросы стабильности фазовых границ в зависимости от внешних условий, поэтому цель диссертационной работы Лозанова В.В. заключалась в синтезе, комплексном физико-

химическом исследовании тугоплавких соединений, образующихся в системах $\text{Hf} - \text{C} - \text{Ir}$ и $\text{Ta} - \text{C} - \text{Ir}$, а также исследовании поведения тугоплавких материалов, полученных на их основе, в экстремальных условиях. Для осуществления поставленной цели были сформулированы следующие научные задачи: термодинамическое моделирование систем $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) без и с учётом возможного влияния SiO_2 как материала реактора для проведения процессов реакционного осаждения; физико-химическое изучение закономерностей фазообразования в (Hf, Ir) – и (Ta, Ir) – содержащих системах в условиях химического осаждения из газовой фазы; исследование закономерностей твердофазных взаимодействий в системах иридий – карбид гафния и иридий – карбид тантала; а также исследование поведения (Hf, Ir) – и (Ta, Ir) – содержащих материалов в условиях воздействия высокоскоростных потоков плазмы. Поставленные в работе цель и задачи направлены на понимание реакционной способности иридия, карбидов тантала и гафния, а также интерметаллических соединений на основе иридия, что является фундаментальной проблемой химии твердого тела. Значимость поставленных цели и задач очевидна, поэтому актуальность диссертационной работы Лозанова Виктора Васильевича не вызывает сомнения.

Оценка научной новизны. В качестве новых научных результатов, достигнутых диссертантом, можно выделить следующее:

Впервые было проведено термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системах $\text{M} - \text{C} - \text{F}$ и $\text{M} - \text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{F}$ (где $\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) в широком диапазоне температур и давлений, теоретически обоснована возможность проведения реакционного осаждения из газовой фазы в этих системах, показано влияние SiO_2 , как материала реактора, на процессы осаждения. Впервые экспериментально показана принципиальная возможность получения интерметаллических соединений на основе иридия (TaIr_3 и HfIrSi) посредством реакционного осаждения тугоплавкого металла (Ta или Hf) на иридий. Впервые экспериментально показано, что в процессе реакционного осаждения возможно получение высокочистых кристаллов оксидов и оксифторидов тантала и гафния, обладающих люминесцентными свойствами. Установлено образование в системах твердых растворов на основе структур MIr_3 и рассчитаны области гомогенности. Разработан способ получения (Hf, Ir) – и (Ta, Ir) –содержащих материалов, обладающих высокой окислительной и абляционной стойкостью.

Практическая значимость работы.

Результаты, полученные в теоретической части работы, содержащей термодинамическое моделирование многокомпонентных систем, могут быть использованы при разработке технологических процессов получения тугоплавких соединений гафния и тантала методом химического осаждения из газовой фазы. Разработанные методики синтеза систем $\text{M} - \text{C}$ и $\text{M} - \text{C} - \text{Ir}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$) могут быть использованы для формирования многослойных покрытий на

углеродсодержащих подложках со сложной геометрией. Разработана и запатентована методика получения монокристаллов моноклинного HfO_2 . Экспериментальные результаты по получению оксидных и оксифторидных соединений тантала могут быть востребованы в оптической отрасли. Результаты, полученные при исследовании высокотемпературного взаимодействия в системах тугоплавкий карбид – иридий, представляют интерес для создания высокотемпературной антиокислительной защиты. Разработанная методика получения материала с высокой окислительной стойкостью в экстремальных условиях (более 2000°C в окислительной среде) адаптирована для применения в промышленности. Разработаны Технологическая инструкция и Директивный технологический процесс. Получено Ноу-хау (2016 г.).

Достоверность полученных результатов обусловлена не только использованием комплекса современных высокочувствительных независимых методов, но и внутренней согласованностью, повторяемостью результатов проведенных экспериментов.

Результаты работы прошли хорошую апробацию и были представлены на российских и международных конференциях различных уровней. По теме диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 7 статей в отечественных и зарубежных журналах, включенных в базу данных Web of Science, Scopus и РИНЦ; получен патент РФ.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Лозанова Виктора Васильевича хорошо структурирована и состоит из введения, семи глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений. Каждая глава завершается подведением промежуточных итогов и формулировкой выводов, что облегчает восприятие изложенного материала. Полный объем диссертации составляет 205 страниц, содержит 83 рисунка, 7 таблиц и список литературы, включающий 437 наименований. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, приведены общие сведения по диссертационной работе.

В **Главе 1** диссертации, представляющей собой литературный обзор, представлены краткие сведения по известным системам M-C , Ir-C , M-Ir и M-C-Ir ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Ta}$). В конце обзора сформулирована необходимость фундаментальных исследований для формирования целостного представления об образовании тугоплавких соединений (карбидов и интерметаллидов) в системах $\text{M} - \text{C} - \text{Ir}$, их реакционной способности и поведения материалов, полученных на их основе, в экстремальных условиях. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность изучаемых объектов с фундаментальной и прикладной точки зрения.

В **Главе 2** автором приводятся результаты термодинамического моделирования систем $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ ($M = Ta, Hf$), которые являются необходимой основой для планирования экспериментов по реакционному осаждению из газовой фазы, а также объяснения наблюдаемых экспериментальных явлений, в том числе с участием материала реактора (кварцевого стекла). На основе проведённых расчётов предложены брутто-реакции и схемы с участием основных химических процессов, происходящих в системах $M - C - F$ и $M - C - Si - O - F$ ($M = Hf, Ta$).

В **Главе 3** диссертационной работы – экспериментальной части, описаны методики синтеза с использованием подходов осаждения из газовой фазы и твердофазного взаимодействия. Важно отметить, что автором выделены два различных экспериментальных варианта осуществления осаждения из газовой фазы. Различие заключается в последовательности осаждения иридия методом MOCVD и тантала/гафния с образованием тугоплавких соединений методом реакционного CVD. Представлена совокупность различных современных методов исследования, включая СЭМ высокого разрешения, качественный и количественный РФА, ЭДС, КР-спектроскопию. Это позволило провести всестороннее исследование и аттестацию продуктов с точки зрения морфологии, элементного и фазового состава, их стехиометрии.

В **Главах 4 и 5** излагаются и обсуждаются экспериментальные результаты по химическому осаждению комплексных покрытий из газовой фазы, отличающихся последовательностью осаждения иридия методом MOCVD и тантала/гафния с образованием тугоплавких соединений методом реакционного CVD. В главе 4 особое внимание уделено формированию монокристаллических диоксида гафния, Ta_2O_5 и Ta_3O_7F , имеющих люминесцентные свойства. Эти результаты демонстрируют значительное влияние материала реактора на процессы реакционного CVD. Ключевым моментом в различии последовательности проведения экспериментов по химическому осаждению иридия и тугоплавких соединений тантала/гафния является возможность формирования интерметаллических соединений $TaIr_3$, $HfIrSi$ и $IrSi$ в условиях реакционного CVD (глава 5). На основании данных термодинамического моделирования, изложенных в главе 2, была предложена схема фазообразования интерметаллических соединений на основе иридия.

Глава 6 посвящена исследованию твердофазного взаимодействия иридия с карбидами тантала и гафния в зависимости от температуры. Установлены основные закономерности формирования твёрдых растворов замещения MIr_{3+x} и $Ir(M)$, где $M = Hf, Ta$. Уточнены тройные фазовые диаграммы $Hf - C - Ir$ и $Ta - C - Ir$. Установлено, что в процессе реакции происходит выделение свободного графитизированного углерода, что свидетельствует об отсутствии стабильных тройных фаз в системах $M - C - Ir$.

В Главе 7 представлены результаты по получению (Hf, Ir) – и (Ta, Ir) – содержащих материалов, а также по исследованию их окислительной и абляционной устойчивости в условиях высокоскоростного потока плазмы. Установлено, что (Hf, Ir) – содержащий материал демонстрирует длительную устойчивость при температуре 2200 К. Особенностью (Ta, Ir) – содержащего материала является формирование жидкого оксида Ta_2O_5 , что является существенным препятствием для использования материала при высоких температурах.

Представленный автором материал диссертационного исследования достаточен по объему, ясно и четко изложен, хорошо и полно проиллюстрирован. В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, относящимися к таким областям химии твердого тела, как разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов, конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов, изучение твердофазных химических реакций, их механизмов и термодинамики в том числе химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций, установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов, а также изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, температуры и других внешних воздействий на микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Представленные результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в отраслевых, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на предприятиях, деятельность которых связана с вопросами получения и исследования соединений иридия и покрытий и материалов на его основе, карбидов и оксидов тантала и гафния: МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет), Институт химии твердого тела УрО РАН, Институт катализа СО РАН, Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, ФГУП «Центр Келдыша», ФГУП ВИАМ, АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (г. Хотьково, Моск. обл.), АО Композит (г. Королев, Моск. обл.), АО УНИИКМ (г. Пермь), Объединенный Институт высоких температур РАН, НИТУ Московский институт стали и сплавов, Институт физики твердого тела РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и других научно-исследовательских учреждениях.

Вместе с тем, в процессе ознакомления с диссертационной работой возникли следующие замечания:

1. Форма записи уравнения(1) стр.20 не предполагает конгруэнтного испарения HfC_y
2. Карбонизация при 400-450°C соединений, содержащих связи М-О, маловероятна (стр.27).
3. Рис.18 а и б и соответствующий им текст в диссертации не дают адекватного представления об экспериментальных реакторах. Отсутствует информация о температурных режимах, градиентах температуры по длине реактора, точности поддержания температуры и т.д. Используемая «зональность» реактора должна быть объяснена и привязана к его геометрии.
4. Замечания по терминологии и стилистике. Не всегда адекватно используется термин «металлоорганическое соединение»; «порошки полученных покрытий» (стр.31); «решение полного уравнения массообмена» (стр.56). В некоторых случаях рисунки и подписи к ним находятся на разных страницах.
5. Автор демонстрирует прекрасное владение информацией по теме диссертации. Однако, список литературы, насчитывающий 437 наименований, представляется избыточным, также, как и экспериментальные данные о получении монокристаллов диоксида гафния.
6. Информация по использованию EDX приведена выборочно. Отсутствуют данные по элементному составу фаз, полученных методом химического осаждения из газовой фазы в различных частях реактора. При расчете процентного соотношения металлов в исследуемых фазах не приводятся данные о полном элементном составе. В некоторых случаях точность представления состава превышает аналитические возможности метода, даже с использованием стандартов.

Указанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Лозановым Виктор Васильевичем выполнено современное физико-химическое исследование в очень важной и актуальной области современного материаловедения. Диссертация представляет собой законченное научное исследование, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. Диссертация вносит существенный вклад в развитие представлений в различных областях химии твердого тела и соответствует паспорту специальности «02.00.21 – химия твердого тела».

Автореферат и публикации правильно и полностью отражают основное содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, количество публикаций соответствует требованиям, установленным ВАК.

Диссертационная работа «Синтез и физико-химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах на основе гафния, тантала и иридия» **полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, и другим требованиям ВАК. Автор работы, Лозанов Виктор Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Доклад по материалам диссертации заслушан и обсужден на объединенном научном семинаре отдела химии функциональных материалов и отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Протокол № 3 от 14 ноября 2018 г.

Отзыв составил

Главный научный сотрудник лаборатории

Химии летучих координационных и металлорганических соединений

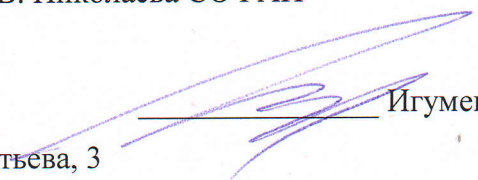
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

доктор химических наук, профессор

Игуменов Игорь Константинович

630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, 3

тел: +7 (383) 333-05-54; e-mail: igumen@niic.nsc.ru

 Игуменов И.К.

Подпись Игуменова И.К. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института неорганической

химии им. А.В. Николаева СО РАН

доктор химических наук

Герасько Ольга Анатольевна

 Герасько О.А.

