

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.092.01 НА БАЗЕ  
ФГБУН ИНСТИТУТА СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от **4 июня 2014 г.** протокол **№ 5**

О присуждении Ковалеву Ивану Дмитриевичу ученой степени кандидата физико-математических наук. Диссертация «Рентгенография процессов формирования фаз переменного состава в условиях СВС» по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 25 марта 2014 года, протокол № 3 диссертационным советом Д 002.092.01 на базе ФГБУН Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8, Приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11.04.2012).

**Соискатель Ковалев Иван Дмитриевич**, 1987 года рождения, гражданство РФ, младший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований № 15 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН). В 2010 году соискатель окончил Московский институт стали и сплавов (МИСиС), физико-химический факультет. В 2013 соискатель окончил аспирантуру в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук. Диссертация выполнена в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН.

**Научный руководитель** – кандидат физико-математических наук, **Пономарев Василий Иванович**, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Шмытько Иван Михайлович**, гражданство РФ, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории структурных исследований.

**Шилов Геннадий Викторович**, гражданство РФ, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории структурной химии.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН, Москва) в своем положительном заключении, подписанном доктором технических наук, ведущим научным сотрудником Миляевым И.М. указала что диссертация Ковалева И.Д. полностью отвечает требованиям ВАК, а ее автор Ковалев И. Д. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 4 статьи в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. Kovalev, I.D. SHS-Produced Boron Carbide: Some Special Features of Crystal Structure / I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, V.I. Vershinnikov, S.V. Konovalikhin // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2012. – Vol. 21. – No. 2. – P. 134-138.

2. Пономарев, В.И. Упорядочение углерода в карбиде бора / В.И. Пономарев, И.Д. Ковалев, С.В. Коновалихин, В.И. Вершинников // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 410-415.

3. Kovalev, I.D. SHS of single crystals in the Mg–B–C system: crystal structure of new modification of  $B_{25}C_4Mg_{1.42} = [B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$  / I.D. Kovalev, V.I.

Ponomarev, S.V. Konovalikhin, V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2013. – Vol. 22. – No. 3. – P. 163-165.

4. Ponomarev, V.I. Synthesis and crystal structure of  $[B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$ , a new modification of  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$  / V.I. Ponomarev, S.V. Konovalikhin, I.D. Kovalev, V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya // Mendeleev Communications. – 2014. – Vol. 14. – P. 15-16.

В диссертационный совет поступило 7 отзывов на автореферат. Все отзывы положительные; в некоторых имеются замечания и рекомендации. В них отмечается, что работа посвящена решению актуальной задачи, имеет важное фундаментальное и прикладное значение.

1. Отзыв поступил из Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, подписан руководителем лаборатории «Методы синхротронного излучения» д.х.н. Толочко Б.П. Отзыв положительный. Содержит следующие замечания: 1) В выводе № 5 автор делает заключение о формировании из расплава новой высокотемпературной фазы (праструктуры) NiAl с ОЦК ячейкой. Однако на приведенных экспериментальных данных (рисунки 8 и 9) сигнал от расплава в виде диффузного рассеяния отсутствует. 2) Из данных TRXRD при исследовании системы NiAl разного состава 46/54, 50/50 и 58/42, автор делает заключение «...что переход от исходных компонентов к продуктам реакции происходит различным способом» (стр. 19). Однако автор не приводит ошибку измерения положения рефлекса методом TRXRD на рисунке 9, поэтому может оказаться, что наблюдаемый эффект меньше ошибки измерений и сделанное утверждение неверно. 3) Стилистическая ошибка: «Увеличение температуры до 24 секунды...» (стр. 18).

2. Отзыв поступил из Национального исследовательского технологического университета МИСиС, подписан к.т.н. с.н.с. Погожевым Ю.С. Отзыв положительный. Содержит следующие замечания: 1) В автореферате на рисунке 3 представлены рентгенограммы образцов из карбида бора с различным содержанием углерода в шихте на которых присутствуют четкие линии интенсивности (111) и (400), относящиеся к кремнию. При этом из текста автореферата не ясно с чем связано образование этих самостоятельных линий

кремния. 2) В автореферате автор указывает, что время экспозиции для каждого кадра при съёмке «дифракционного кино» составляло от 0,1 до 1 с. При этом при представлении экспериментальных данных динамического рентгена при изучении механизма образования NiAl в волне горения время экспозиции не указано. Это вызывает вопрос: одинакова ли дифракционная картина в интервале времен экспозиции от 0,1 до 1 с для каждого исследуемого состава в отдельности. 3) В автореферате на рисунке 9 представлены термограммы горения образцов Ni+Al различного состава, в том числе и эквипомного, из которых видно, что максимальная температура горения несколько ниже 1200 °С. Известно, что температура горения эквипомной смеси Ni+Al равна температуре плавления образовавшегося продукта и должна составлять 1638°С. С чем связано такое низкое значение температуры горения?

3. Отзыв поступил из Института проблем горения Республики Казахстан, подписан д.х.н. профессором Мансуровым З.А. и д.х.н. Мофа Н.Н. Отзыв положительный. Содержит следующее замечание: К сожалению, в автореферате нет четкого изложения, каким образом полученные материалы позволяют «...управлять процессом формирования конечного продукта», в частности как на примере NiAl они дают перспективу «...для управления процессом получения жаропрочных конструкционных, материалов», а использование метода динамической рентгенографии каким образом может быть эффективно «...при разработке технологических регламентов производственных процессов». Эти заключения в автореферате, к сожалению, носят чисто прагматичный характер.

4. Отзыв поступил из Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, подписан д.ф.-м.н. в.н.с. Болотиной Н.Б. Отзыв положительный. Содержит следующие замечания: 1) Заявленная цель работы предполагает исследование двух фаз переменного состава «на основе метода динамической рентгенографии», но суть и область применения метода четко не сформулирована. Если это рентгенография *in situ* (дифракционное кино в терминологии автора), то так исследовалась только система Ni-Al, когда СВС происходил в реакционной ячейке под рентгеновским пучком. Карбид бора и

соединение на его основе синтезированы в реакторе СВС-12. Как можно понять из текста автореферата, кристаллы карбида бора переменного состава изучались затем на рентгеновской установке в обычных условиях. Однако на с. 10 ц изложении третьей главы упоминается динамическая рентгенография карбида бора. Необходимо пояснить, что имеется в виду. 2) Текст автореферата содержит ряд неточностей и/или неясных формулировок. Укажем наиболее очевидные. С. 3. «Метод СВС ... является актуальным объектом исследования...». Объектами исследования в данной работе являются фазы переменного состава, а не метод СВС. Рентгенограммы карбида бора на рис. 3 содержат пики кремния, происхождение которых не поясняется. С. 17. «При нагреве кристаллов до температуры 1800 С и 1400 С ... наблюдается переход в карбид бора». Так до 1800 С или до 1400 С? С. 18. «Увеличение температуры до 24 секунды не приводит к заметному изменению спектра». Автор пытался сказать, что спектр не меняется в течение первых 24 секунд нагрева образца.

5. Отзыв поступил из Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, подписан д.т.н. профессором Максимовым Ю.М. и к.ф.-м.н. в.н.с. Итиным В.И. Отзыв положительный. Содержит следующее замечание: Поскольку в автореферате эта гипотеза (о существовании праструктуры  $[Ni,Al]$ ) используется практически без изменения (стр. 20 автореферата и стр. 103 статьи Пономарева В.И.) следует отметить, превратилась ли эта гипотеза в доказанное научное положение в результате исследований соискателя, а если нет, что необходимо для этого сделать.

6. Отзыв поступил из института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, подписан старшим научным сотрудником к.ф.-м.н. доцентом Жарковым С.М. Отзыв положительный. Замечаний нет.

7. Отзыв поступил из МГТУ им. Баумана, подписан к.т.н. доцентом Цыганковым П.А. Отзыв положительный. Содержит следующее замечание: Среди существенных, на мой взгляд, замечаний по автореферату следует упомянуть использование термина «модернизация». Хотя это слово в настоящее время и актуально, но не в полной мере отражает объем выполненной автором работы, не соответствует критерию «новизна» и

сомнительно для выноса на защиту. Попав в «ловушку» термина, автор недостаточно остановился на особенностях работы и технических характеристиках разработанного комплекса динамической диагностики фаз переменного состава. Причем, эту информацию нужно было включить непосредственно в автореферат – так как она представляет большой практический интерес и может привлечь широкий круг специалистов к сотрудничеству и работе на разработанном комплексе.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их достижениями в области химической физики и рентгеноструктурного анализа, наличием публикаций в данной области исследований и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Усовершенствована** методика исследования процесса СВС методом динамической рентгенографии позволившая выявить качественно новые закономерности исследуемого явления.

**Предложены** (1) гипотеза различного упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора при изменении условий синтеза; (2) направленный подход получения нового соединения на основе структуры карбида бора.

**Доказаны** (1) монотонное изменение параметров ячейки карбида бора, полученного методом СВС при варьировании концентрации углерода; (2) гипотеза существования праструктуры для алюминида никеля.

**Введена** расширенная трактовка метода динамической рентгенографии.

**Теоретическая значимость исследования обоснована** тем, что:

**доказаны**

1. перспективность использования метода динамической рентгенографии для разработки новых материалов и технологии их получения;
2. монотонное изменение параметров ячейки карбида бора, полученного методом СВС при варьировании концентрации углерода;
3. новое соединение  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$  имеет родственную с карбидом бора кристаллическую структуру и свойства;

4. существование праструктуры – новой кубической высокотемпературной фазы [Ni,Al].

**Применительно к проблематике диссертации результативно использован** модернизированный метод динамической рентгенографии для изучения процессов, происходящих при синтезе фаз переменного состава непосредственно в процессе самораспространяющего высокотемпературного синтеза как в волне горения, так при остывании.

**Изложены** (1) гипотеза различного упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора при изменении условий синтеза; (2) доказательство существования праструктуры – новой кубической высокотемпературной фазы [Ni,Al].

**Раскрыты** (1) существенный разброс параметров ячейки карбида бора одинакового состава в литературных данных; (2) противоречивые и неполные данные по механизму фазообразования алюминида никеля.

**Изучены** (1) особенности формирования карбида бора в диапазоне составов 5-30 ат.% углерода; (2) особенности формирования алюминида никеля в его области гомогенности; (3) атомно-кристаллическая структура и некоторые свойства нового соединения в системе В–С–Mg.

**Проведена модернизация** метода динамической рентгенографии, который может быть использован для исследования механизмов различных твердофазных химических реакций, а также для создания технологических регламентов получения новых материалов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается** тем, что:

**Разработана** методика исследования процесса СВС методом динамической рентгенографии позволившая выявить качественно новые закономерности исследуемого явления.

**Определены** (1) пределы содержания углерода в карбиде бора, полученного методом СВС, которые составляют 7-22 ат.%; (2) структура и некоторые свойства нового соединения  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ , полученного методом СВС; (3) существование новой высокотемпературной фазы [Ni,Al] – праструктуры,

наследующей особенности распределения атомов из расплава, предшествующего кристаллизации.

**Представлена** экспериментально обоснованная модель формирования NiAl, которая открывает перспективу использования концентрационных и тепловых неоднородностей расплава для управления процессом получения жаропрочных конструкционных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**Для экспериментальных работ** достоверность результатов опирается на большой экспериментальный материал и взаимодополняющие физические методы исследования, современное оборудование и программное обеспечение по проведению экспериментов и обработке полученных данных.

**Теория** согласуется с экспериментальными данными.

**Идея базируется** на изучении изменений структурных характеристик в процессе формирования практически важных соединений – карбида бора и алюминиды никеля, являющихся фазами переменного состава.

**Использовано** сравнение литературных данных с данными, полученными в диссертационной работе.

**Установлено**, что (1) в отличие от печного синтеза метод СВС обеспечивает более однородные условия для получения карбида бора; (2) расщепление рентгеновских пиков при формировании NiAl является следствием концентрационных и тепловых неоднородностей исходного расплава.

**Использован** модернизированный метод динамической рентгенографии, который показал высокую эффективность и возможность его широкого применения для создания функциональных материалов.

**Личный вклад соискателя состоит в:** анализе литературных данных, проведении всех рентгеновских экспериментов и обработке полученных данных. Соискатель активно участвовал в постановке задач исследований, анализе полученных результатов. Соискатель принимал участие в написании статей и выступлениях на российских и международных конференциях.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается



последовательностью изложения материала и физической общностью выводов. Кроме того по всем трем исследованным объектам получены новые важные данные, которые важны для управления процессом горения при синтезе фаз переменного состава для получения составов с наилучшими свойствами.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация Ковалева И.Д. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, вносит существенный вклад в фундаментальную и прикладную науку. Диссертационная работа соответствует критериям, установленным пунктом 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

На заседании 04 июня 2014 года диссертационный совет принял решение присудить Ковалеву И.Д. ученую степень кандидата физико-математических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 01.04.17, физико-математические науки, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 17, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета Д 002.092.01,

д.т.н., член-корр РАН



Алымов М.И.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.092.01

к.ф.-.м.н.

Гордополова И.С.

06.06.2014 г.