

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Ковалева Дмитрия Юрьевича

«Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Работа посвящена *in situ* исследованиям материалообразующих процессов горения гетерогенных сред разработанным методом динамической рентгенографии на созданной уникальной научной установке.

В работе Ковалева Д.Ю. решались следующие задачи:

- создание уникальной научной установки для проведения *in situ* дифракционных исследований с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки;
- разработка методических основ диагностики фазовых и структурных переходов в системах твердое - твердое и твердое - газ при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе экзотермических порошковых смесей и многослойных реакционных нанопленок;
- разработка дифракционного метода исследования горения энергетических систем, гелей и жидких растворов;
- разработка дифракционного метода анализа кристаллизации аморфных металлических сплавов.

Актуальность

Понимание механизмов материалообразующих процессов является ключом к получению информации о стадийности, наличии промежуточных метастабильных фаз и лежит в основе прогнозирования результатов синтеза материала и технологических аспектов его производства. Исследование реакций в конденсированных средах требует разработки методов с разрешением по времени, позволяющих получать *in situ* информацию о кристаллической структуре, фазовом составе и агрегатном состоянии веществ непосредственно в момент их возникновения.

При исследовании процессов фазо - и структурообразования в конденсированных средах, экспозиция съемки рентгенограммы должна быть сопоставима со временем протекания превращений и обеспечивать

регистрацию короткоживущих фаз. Впервые задача создания *in situ* метода исследования быстропротекающих процессов была поставлена академиком Мержановым А.Г. применительно к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), идея которого заключается в получении материалов, при горении экзотермических смесевых систем. Процессы СВС являются быстротечными – скорость распространения волны горения варьируется в широких пределах $0.1-10^3$ см/с.

Актуальной является задача разработки доступного лабораторного дифракционного метода с разрешением по времени – динамической рентгенографии, на основе использования в качестве источника излучения рентгеновской трубки и его применение для исследования материалообразующих процессов горения. Таким образом, разработка метода рентгеновской диагностики эволюции гетерогенных сред, позволит расширить инструментарий для решения фундаментальных и практических задач современной науки.

Объем и структура диссертации.

Диссертация изложена на 249 страницах, содержит 98 рисунков, 14 таблиц, состоит из введения, аналитического обзора (глава 1), методических разработок и результатов экспериментальных работ (главы 2 - 6), выводов, списка цитируемой литературы (226 наименований) и списка публикаций по теме диссертации (68 статей). Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук в соответствии с планом научных работ лаборатории рентгеноструктурных исследований.

Введение содержит обоснование актуальности работы, формулировку цели работы и задач, выбора объектов и метода исследования. Приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, в котором проведен анализ современного состояния и направлений развития дифракционных методов с разрешением по времени для исследования твердофазных реакций в конденсированных средах. Отмечено, что первые наиболее значимые результаты были получены в ИЯФ СО РАН на источнике синхротронного излучения. Рассмотрено развитие регистрирующей рентгеновские кванты аппаратуры - быстродействующих координатных детекторов.

Во второй главе проведен анализ рентгенооптических схем, удовлетворяющих условиям дифракционных экспериментов с разрешением по времени при использовании в качестве источника излучения рентгеновской трубки. Обоснован выбор фокусирующей геометрии Зеемана – Болина на отражение с кристалл-монокроматором на первичном пучке и координатным детектором для исследования эволюции веществ при фазовых и структурных превращениях.

На основе геометрии Зеемана – Болина разработан аппаратный комплекс *in situ* дифракции рентгеновского излучения. Комплекс создан на платформе порошкового дифрактометра серии ДРОН и его ключевым элементом является быстродействующий линейный детектор рентгеновского излучения. Детектор разработан в Лаборатории Физики Высоких Энергий ОИЯИ (г. Дубна) и является многопроволочной ионизационной камерой с электроникой на линиях задержки. Прибор был размещен на месте сцинтилляционного детектора на платформе гониометра ГУР-5. Перемещение детектора по фокусирующей окружности обеспечивает возможность выбора углового диапазона регистрации. Параметры детектора позволяют проводить регистрацию дифракционной картины с разрешением по времени с угловой апертурой от 10° до 45° . Минимальное время экспозиции регистрации единичной рентгенограммы - 10 мс, количество каналов регистрации - 1024. Максимальная эффективность счета для квантов с энергией 8 КэВ составляет 80%.

Разработан метод динамической рентгенографии и создана уникальная научная установка с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки для *in situ* исследования материалообразующих процессов горения гетерогенных сред. Концепция метода состоит в регистрации развернутой во времени дифракционной картины для анализа твердофазных химических процессов, фазовых и структурных переходов. Разработан комплекс объектно ориентированных дифракционных методик и реакционных ячеек для исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неорганических материалов, горения энергетических систем и жидких растворов, кристаллизации аморфных сплавов.

В третьей главе представлены результаты, полученные на основе метода дифракции рентгеновского излучения с разрешением по времени от 0.1 секунды, реакций металл - газ при горении порошков переходных металлов IV группы на воздухе и при их взаимодействии с водородом.

Исследованы фазовые превращения, протекающие при горении порошков металлов на воздухе.

Впервые на излучении рентгеновской трубки получено временное разрешение 100 мс при исследовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системах металл – газ. Получено прямое экспериментальное доказательство стадийности фазообразования при горении порошков Ti, Zr, Hf на воздухе. Обнаружена конкуренция реакций азотирования и окисления металлов на начальной стадии горения в зависимости от температуры системы.

Впервые установлена стадийность гидрирования порошков Ti, Zr, Hf в условиях автоволнового горения. Экспериментально доказана ведущая роль образования твердого раствора водорода в металлах, как процесса, ответственного за распространение волны горения при гидрировании. На основе полученных данных по кинетике фазообразования гидридов металлов определены оптимальные температурно - временные параметры гидрирования. Установленные закономерности дегидрирования TiH_2 при нагреве в вакууме, показали возможность проведения процесса при температуре ниже $600^\circ C$, что обеспечивает получение порошка титана дисперсностью менее 60 мкм.

В четвертой главе приведены результаты *in situ* дифракционных исследований фазовых превращений, проходящих при СВЧ в конденсированных средах. Установленные закономерности твердофазных реакций позволили выявить механизмы высокотемпературного взаимодействия при высокотемпературном синтезе тугоплавких соединений - карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов металлов, интерметаллидов и композиционных материалов на их основе.

Впервые установлена динамика фазообразования при горении и тепловом воспламенении экзотермических порошковых смесей Ni-Al, Ti-Al, Cu-Al, Ni-Al-Nb в зависимости от условий синтеза и предварительной высокоэнергетической механической обработки смесей. Доказано существование высокотемпературной фазы, формирующейся при горении смеси Ni-Al и характеризующейся статистическим распределением атомов Ni и Al в кристаллографических позициях Ni,Al. Установлен твердофазный механизм взаимодействия, при тепловом воспламенении порошковых смесей металлов, подвергнутых механическому сплавлению, обусловленный увеличением диффузионной подвижности атомов и ростом площади контактов реагентов.

Впервые установлены закономерности фазовых переходов в реакционных многослойных пленках Ti-Al, образованных нанослоями металлов. Обнаружен эффект топотаксического плавления при нагреве пленки Ti-Al: температура исчезновения дальнего порядка в наноразмерных слоях существенно ниже температур плавления металлов. Особенностью реакционной диффузии при нагреве многослойной наноразмерной пленки является наследование образующимся интерметаллидом TiAl преимущественной ориентировки исходных слоев.

Впервые установлен механизм фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе тройных соединений - MAX фаз в системах Ti-Al-C, Zr-Al-C и Ti-Si-C. Доказано, что при горении порошковых смесей элементов тепловыделение обусловлено образованием карбида Ti(Zr)C. За фронтом горения происходит растворение карбидной фазы в расплаве на основе Al(Si) с последующей кристаллизацией тройного соединения $M_{x+1}AC_x$. Обнаружено, что определяющим фактором, влияющим на состав синтезированного материала, являются условия теплоотвода. С увеличением времени существования расплава содержание карбидных фаз в конечном продукте уменьшается.

Впервые определена динамика образования сверхпроводящей фазы MgB_2 при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе из порошковой смеси Mg-2B в условиях теплового воспламенения. Экспериментально доказана определяющая роль скорости нагрева и наличия примесного кислорода на фазовый состав конечного продукта. Установленные закономерности позволили определить условия проведения синтеза для получения однофазного продукта MgB_2 , что является принципиально важным для сверхпроводящих свойств.

Впервые определена последовательность взаимодействия компонентов при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе тугоплавких керамических материалов в системах Ti-C-B, Zr-C-B, Si-C-B, Ta-Zr-C, Cr-Al-Si-B, Ta-Si-C, Zr-Si-B-C, Zr-Ta-Si-B, Mo-Hf-Si-B. Установленные закономерности фазообразования при СВС в многокомпонентных системах позволили определить условия получения целевых материалов для высокотемпературных приложений.

В пятой главе работы представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании горения растворов и энергетических систем с образованием наноразмерных частиц металлов и оксидов.

Впервые установлена динамика фазообразования при низкотемпературном горении энергетических материалов на основе нитратов целлюлозы с полимерным связующим и неорганическими прекурсорами - карбонатами металлов. При горении смесей с прекурсорами NiCO_3 и Ag_2CO_3 происходит прямое, без образования оксидных и нитридных фаз, формирование наночастиц Ni и Ag. Показано, что наночастицы Fe и Co при горении смесей с прекурсорами $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ и CoCO_3 образуются через промежуточные оксиды FeO и CoO за фронтом горения. Определены условия и концентрационные соотношения компонентов необходимые для получения материалов, содержащих наночастицы металлов Ni, Ag, Fe и Co.

Впервые определены закономерности фазообразования при горении жидкого раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - глицин. Показано существенное влияние концентрации раствора и условий нагрева реакционной среды на фазовый состав конечного продукта. Установлены условия синтеза необходимые для получения материала, содержащего наночастицы Ni.

В шестой главе работы представлены результаты исследования аморфно кристаллического перехода в сплавах $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ и TiCu.

Методом динамической рентгенографии были проведены исследования структурно фазовых переходов при нагреве аморфного сплава $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученного методами спиннингования и ВЭМО.

Впервые установлены особенности кристаллизации сплавов CuTi и $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученных методами спиннингования и механосинтеза. Кинетика перехода из аморфного в кристаллическое состояние сплавов TiCu и $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ при нагреве зависит от способа аморфизации, определяющим их структурные различия. Нагрев $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$ и CuTi, полученных спиннингованием, приводит к взрывной кристаллизации и формированию наноразмерной структуры сплава. Установлено, что аморфные сплавы CuTi и $\text{Fe}_{84}\text{V}_{16}$, полученные спиннингованием, является более температурно устойчивыми по сравнению со сплавами, полученным механическим сплавлением.

Практическая и научная значимость

1. Разработанный метод динамической рентгенографии нашел практическое применение для анализа материалообразующих процессов синтеза неорганических веществ. Выполненные исследования более чем 30 важных многокомпонентных систем показали высокую эффективность созданной уникальной научной установки и

достоверность аппаратно-методического подхода для разработки энергосберегающих технологий получения материалов.

2. Результаты исследования низкотемпературного беспламенного горения энергетических материалов и жидких растворов позволили определить условия синтеза, обеспечивающие получение высокопористых материалов, содержащих наночастицы Ni, Ag, Fe и Co. Установленная в настоящей работе возможность образования при низкотемпературном горении металлических наночастиц может служить основой для разработки методов получения наноструктурированных материалов.

3. Установленные закономерности фазообразования при СВС в многокомпонентных системах Ti-C-B, Zr-C-B, Si-C-B, Ta-Zr-C, Cr-Al-Si-B, Ta-Si-C, Zr-Si-B-C, Zr-Ta-Si-B, Mo-Hf-Si-B, позволили определить условия получения целевых материалов для высокотемпературных приложений.

Публикации

По тематике диссертационной работы опубликовано 68 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, входящих в перечень журналов рекомендованных ВАК. Из них 58 статей в журналах, индексируемых в базе Web of Science и Scopus. Материалы диссертации докладывались и публиковались в трудах 62 международных и российских конференций.

Замечания по диссертационной работе

1. На странице 39 автор сделал неверное утверждение: «...расходимость рентгеновских лучей... в случае рентгеновской трубки $\sim 10^{-2}$ рад.». Но анод рентгеновской трубки излучает в вертикальной плоскости на угол 180 град, а расходимость излучения рентгеновской трубки определяется выходным окном и может достигать 0.2 рад.

2. На странице 39 автор сделал неточное утверждение: « ... расходимость рентгеновских лучей в синхротронном пучке в вертикальной плоскости составляет $\sim 10^{-5}$ рад,...». На самом деле расходимость СИ определяется уравнением:

$$\Theta = 1/\gamma$$

где γ - релятивистский фактор и у разных источников СИ разный – от 10^{-2} рад до 10^{-5} рад. Например на ВЭПП-3 он равен 10^{-3} рад, а на ВЭПП-4 10^{-4} рад.

3. На странице 39 автор сделал неверное утверждение: «Пучок СИ практически параллелен и использование фокусирующих геометрий на синхротроне для рентгенодифракционного эксперимента не требуется.» Это не так. Практически на каждой современной экспериментальной станции СИ используется фокусирующая рентгеновская оптика, как для фокусировки пучка СИ в точку так и для получения параллельного пучка. (Freund A.K. (1989) X-Ray Optics for Synchrotron Radiation. In: Sweet R.M., Woodhead A.D. (eds) Synchrotron Radiation in Structural Biology. Basic Life Sciences, vol 51. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8041-2_25).

4. На странице 102 автор пишет «ВЭМО смесей NiAl проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центростремительным ускорением 90 g в течение 5 минут в среде Ar. Необходимо отметить, что при обработке более 7 минут, происходил механохимический синтез NiAl непосредственно в мельнице». Как видно из контекста следующего абзаца, автор делает вывод о начале механохимического синтеза по появлению или отсутствию рефлексов продукта реакции. Это печальное заблуждение автора. Рефлексы продукта реакции появляются в момент формирования кристаллической структуры продукта реакции, а не нового химического соединения. При механохимической активации в условиях описанных автором, интерметаллиды должны образовываться гораздо раньше (т.е. за время меньше 7 мин).

5. На странице 213, в выводе диссертации № 4 автор утверждает «Установлен твердофазный механизм взаимодействия, при тепловом воспламенении порошковых смесей металлов, подвергнутых механическому сплавлению,...», объясняя это тем, что твердофазный механизм обусловлен «...увеличением диффузионной подвижности атомов и ростом площади контактов реагентов». Но экспериментальных доказательств увеличения диффузионной подвижности атомов автор в тексте диссертации не приводит. Кроме того, рост площади контактов реагентов не может изменить механизм химической реакции.

6. На странице 157 приведены «Выводы по главе 4», которые стилистически отличаются от выводов диссертации на странице 213.

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку работы.

Считаю, что диссертационная работа «Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения» отвечает

критериям п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор Ковалев Дмитрий Юрьевича заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории Методов синхротронного излучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук»

630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.

18 e-mail: bptolochko@solid.nsc.ru тел.: +7

383-3294105 +7-913-949-1952

<http://www.solid.nsc.ru>



Толочко Борис Петрович

05 марта 2021

Подпись Толочко Бориса Петровича заверяю:

Зам. Директора ИХТТМ СО РАН

к.х.н.



Титков А.И.

05 марта 2021