

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ИМЕТ РАН

д. ф.-м. н. Заболотный В.Т.



2014 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

на диссертацию Ковалева Ивана Дмитриевича «Рентгенография процессов формирования фаз переменного состава в условиях СВС», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа Ковалева И.Д. посвящена исследованию процессов формирования фаз переменного состава при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) и представляет большой интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. В работе представлены результаты экспериментальных исследований по выявлению особенностей структурных характеристик карбида бора  $B_xC_y$  и алюминида никеля  $Ni_xAl_y$  на основе метода динамической рентгенографии, а также кристаллической структуры нового соединения  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ , которое было получено в рамках данной работы.

**Актуальность** представленных в работе исследований заключается в использовании модернизированного метода динамической рентгенографии, который позволяет изучать процессы, происходящие при синтезе материалов непосредственно в волне горения. Данный метод позволяет решать

прикладные задачи по получению материалов с заданными свойствами и развивать фундаментальные представления о механизме фазообразования при синтезе материалов.

В диссертационной работе Ковалева И.Д. проведено изучение структурных характеристик процесса формирования практически важных соединений – карбида бора и алюминида никеля, являющихся фазами переменного состава. Информация об особенностях процесса формирования этих фаз в области гомогенности необходима для синтеза составов с наилучшими потребительскими свойствами.

**Научная новизна** работы заключается, прежде всего, в модернизации метода динамической рентгенографии для расширения возможностей исследования быстропротекающих процессов. В результате этого на порядок возрос объем получаемой экспериментальной информации, которая может быть легко обработана с помощью современного программного обеспечения.

Новизна исследований состоит в объяснении разброса структурных параметров карбида бора при одинаковом химическом составе исходной шихты возможностью различного упорядочения углерода в структуре карбида бора; получении методом СВС кристаллов нового соединения  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ ; предложении модели формирования алюминида никеля с учетом концентрационных неоднородностей расплава.

**Практическая ценность** диссертационной работы состоит в успешном применении модернизированного метода динамической рентгенографии для решения специальных задач, метод показал высокую эффективность и возможность его широкого применения для исследования быстропротекающих структурных превращений и разработки технологических регламентов для получения ценных материалов.

### **Структура работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены основы метода СВС, динамической рентгенографии, описаны фазы переменного состава и разупорядочение в структурах, приведены структурные особенности, свойства и области применения исследуемых в работе соединений. На основе литературного обзора сделан вывод о существовании неясных вопросов относительно структурных параметров карбида бора и механизме формирования алюминида никеля.

Во второй главе изложены сведения о методах исследования, методиках эксперимента и приведены характеристики исходных веществ; подробно рассмотрены основные методы исследования – рентгенографический анализ и динамическая рентгенография. В этой главе детально описана установка динамической рентгенографии и используемое программное обеспечение, а также модернизация метода динамической рентгенографии:

1) Создана реакционная ячейка с возможностью одновременного осуществления видеосъемки процесса горения, регистрации температуры и давления с возможностью проведения синтеза в различных средах.

2) Обеспечена синхронная регистрация дифракционного спектра и основных характеристик процесса.

3) Разработана методика обработки дифракционной картины процесса, позволяющая анализировать и наглядно представлять результаты эксперимента.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию разупорядочения в структуре карбида бора. При анализе литературных данных был установлен существенный разброс параметров ячейки для карбидов бора одинакового состава, что является аномальным для ковалентных соединений, к которым относится карбид бора. Для разрешения этого противоречия методом СВС получены кристаллы 15 составов карбидов бора в области гомогенности и установлена монотонная зависимость параметров ячейки карбида бора от его состава. Показано также, что

существуют неизвестные ранее возможности различного упорядочения атомов углерода в структуре карбида бора, которые зависят от условий синтеза и обеспечивают наблюдаемый разброс параметров ячейки карбида бора. Методом динамической рентгенографии показано, что синтез карбида бора из элементов проходит в одну стадию без образования промежуточных продуктов.

В четвертой главе работы представлены исследования кристаллической структуры и некоторых свойств нового соединения  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ , которое было получено методом СВС при варьировании условий синтеза карбида бора; установлены химический состав этого соединения, определена его кристаллическая структура, кислотостойкость, твердость и область существования по температуре. Также доказано родство структуры  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$  со структурой карбида бора и экспериментально установлено, что  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$  без плавления переходит в карбид бора при  $1400^{\circ}C$ .

В пятой главе диссертации методом динамической рентгенографии при СВС системе Ni–Al показано, что в волне горения на рентгенограммах «дифракционного кино» фиксируется сложная картина процесса формирования алюминида никеля. Впервые установлено существование новой кубической высокотемпературной фазы [Ni,Al] и определено её место на диаграмме состояния. Предложена модель образования алюминида никеля, учитывающая концентрационные и тепловые неоднородности расплава, практическая значимость которой состоит в возможности дальнейшего совершенствования процесса получения новых жаропрочных конструкционных материалов на его (алюминида) основе.

В качестве **замечаний** к выполненной диссертационной работе можно отметить два момента:

- недостаточную обоснованность проведения структурного моделирования алюминида никеля для составов вне области его гомогенности, тогда как работа посвящена преимущественно исследованию структурных

особенностей алюминиды никеля в области его гомогенного существования;

- в работе утверждается, что соединение  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$  при нагреве до температуры 1800 и 1400<sup>0</sup>С переходит в карбид бора с графитизацией поверхности, но не приводятся сведения о каком карбиде бора идёт речь (о его химическом составе и структурной формуле).

В целом отмеченные замечания не снижают значение диссертационной работы Ковалева И.Д., которая выполнена на высоком уровне. Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и содержит важные для теории и практики сведения.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертация Ковалева И.Д. полностью отвечает требованиям ВАК, установленным для кандидатских диссертаций, а её автор Ковалев Иван Дмитриевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН,

доктор технических наук



Миляев И.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49  
Миляев Игорь Матвеевич  
телефон 8(499)1359464  
e-mail: imilyaev@mail.ru