

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
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.

Диссертация Ковалева И. Д. посвящена рентгенографическому исследованию процессов формирования фаз переменного состава, имеющих практическое значение соединений: карбида бора B_xC_y , алюминида никеля Ni_xAl_{1-x} и $B_{25}C_4Mg_x$, полученных методом СВС.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемых источников. Диссертация изложена на 127 стр., включая 52 рисунка и 12 таблиц.

Во введении диссертации автором грамотно сформулированы цели и задачи исследования и определены пути их решения. Отмечены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе – литературном обзоре - Ковалевым И. Д. дана обстоятельная характеристика метода СВС и метода исследования процессов, возникающих при горении смесей, - динамической рентгенографии. Охарактеризованы фазы переменного состава, процессы упорядочения и разупорядочения в кристаллах. Дана исчерпывающая информация по основным свойствам и способам получения и применения карбида бора. При анализе литературных данных установлено, что при одном и том же химическом составе карбида бора существует разброс параметров элементарной ячейки. Дан анализ структур кристаллов, полученных в системе Mg-B-C. На основе литературных данных был сделан вывод, что наиболее перспективным по своим характеристикам в этой системе является соединение $Mg_{ч}B_{50}C_8$. Дана общая характеристика алюминида никеля. Эта система активно исследуется методом динамической рентгенографии. Однако данные о механизме синтеза и образования структуры алюминида

никеля были противоречивые. Проведенный анализ позволил сформулировать задачи, которые было необходимо решить при проведении экспериментальных исследований. Для выполнения поставленных задач по исследованию карбида бора и алюмината никеля перед диссертантом возникла необходимость модернизации метода динамической рентгенографии.

Во второй главе даны характеристики исходных веществ, описаны методики синтеза исследованных соединений. Кратко представлены теоретические основы рентгенографического анализа. Дано описание возможностей порошковых дифрактометров, которые использовались при проведении экспериментов и последующей обработки полученных на них результатов. Дана общая характеристика метода динамической рентгенографии, представлена концепция информационных отражений, использованная в работе. Дано описание установки динамической рентгенографии, разработанной в ИСМАН для исследования быстротекущих процессов в кристаллическом состоянии, и методики проведения экспериментов на ней. Ковалев И. Д. в рамках работы совместно с коллегами провел модернизацию имеющейся установки, что позволило приспособить ее для решения поставленных задач. В результате проведенной диссертантом работы была создана реакционная ячейка, позволяющая проводить синтез материала непосредственно в установке; обеспечена синхронная регистрация характеристик процесса - температуры и давления и соответствующего им дифракционного спектра. Была разработана методика обработки развернутой во времени дифракционной картины.

В третьей главе представлены результаты рентгенографического исследования карбида бора, полученного методом СВС при различном содержании углерода и при разных температурах. Опираясь на макроскопическими данными, такими как положение дифракционного пика, его полуширина Ковалев И. Д. из массива данных выявил главные экспериментальные закономерности, и на их основе им были сделаны

качественные выводы об изменениях, происходящих на макроскопическом уровне при кристаллизации в зависимости от содержания углерода в шихте. Анализ рассчитанных из экспериментальных данных параметров элементарной ячейки и полуширин информационных рентгеновских рефлексов позволил выявить определенные закономерности их изменений и установить корреляции между ними и содержанием углерода. Сравнительный анализ литературных данных и данных, полученных диссертантом, показал, что определенное соответствие между параметрами элементарной ячейкой и составом можно получить только в том случае, если кристаллизация проводилась методом СВС при сохранении условий синтеза. Это имеет важное практическое значение, так как избавляет исследователей от возможных ошибок. Большим достижением диссертанта является то, что все установленные экспериментальные закономерности были объяснены на микроскопическом уровне. Т.е. была установлена корреляция между свойствами и теми возможностями, которые предоставляет особенность молекулярного и кристаллического строения карбида бора. Достоверность результатов, представленных в данной главе, не вызывает сомнения и указывает на достаточно высокий квалификационный уровень подготовки Ковалев И. Д..

В четвертой главе представлены результаты РСА исследований молекулярной и кристаллической структуры и физических свойств соединения $B_{25}C_4Mg_{1.42}$. Кристаллы этого соединения были обнаружены при рентгенофазовом анализе порошков карбида бора, полученных методом СВС при повышенной температуре горения. Из массы, полученной в результате проведенной реакции, были выделены кристаллические образцы, из которых были отобраны монокристаллы, пригодные для РСА. Проведенные монокристалльные исследования позволили установить, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, наряду с этим были определены параметры элементарной ячейки и пространственная группа, а главное была определена молекулярная и кристаллическая структура данного соединения,

что само по себе являлось нетривиальной задачей. Структура была уточнена и тщательно проанализирована. Были проведены исследования физических свойств. Результаты не вызывают сомнений. Анализ литературных данных показал, что кристаллы такого же состава параллельно были исследованы другими исследователями. Однако объем элементарной ячейки был в два раза меньше. Авторы статьи отмечали наличие слабых диффузных сверхструктурных пиков в дифракционном поле, что указывает на наличие нарушений регулярности в кристаллической структуре. В данной работе эти отражения были нормальными. Это указывает на то, что кристаллы, полученные методом СВС, имеют более совершенную кристаллическую структуру. Участие диссертанта в этом исследовании и полученные результаты несомненно указывают на его достаточно высокий квалификационный уровень в области рентгеновских дифракционных методов.

В пятой главе представлены данные, полученные при исследовании процесса формирования алюминиды никеля. Предложена модель образования $NiAl$, учитывающая упорядочение в кристаллической структуре и концентрационные неоднородности расплава. Особо хотелось отметить то, что диссертанту в результате кропотливой экспериментальной работы удалось впервые зарегистрировать твердый раствор со статистическим распределением атомов Ni и Al в кристаллической структуре (праструктура). На основе выявленных особенностей формирования структуры алюминиды никеля сделано предположение о возможности управления формированием кристаллической структурой и, как следствие, свойствами этого соединения. Результаты, представленные в данной главе, имеют большую научную и практическую значимость. Все исследования выполнены на высоком научном и техническом уровне. Результаты получены на основе тщательно проведенных и хорошо продуманных экспериментов, а не вследствие спекулятивных умозаключений, и поэтому достоверность их не вызывает сомнений. Основные исследования проводились на установке динамической

рентгенографии, созданной на базе лабораторного доступного рентгеновского оборудования. В качестве источника рентгеновского излучения используется обычная рентгеновская трубка, а не источник синхротронного излучения. Все это делает метод удобным, доступным и малозатратным. Данные, полученные в результате использования модернизированного метода динамической рентгенографии (в модернизации метода активное участие принимал диссертант), указывают на возможность его широкого практического применения. В частности, как отмечено в выводах, как для создания новых функциональных материалов, так и при разработке технологических регламентов производственных процессов.

Автором диссертации выполнен большой объем работы, результаты изложены грамотно и понятно. Автореферат и приведенный в нем список публикаций полностью отражают содержание диссертации.

Несмотря на то, что серьезных претензий к диссертации нет, имеются некоторые замечания по тексту.

На странице 19 не вполне корректное выражение «Карбид бора B_4C имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру, решетка относится к пространственной группе $R \bar{3}m \dots$ »

На странице 28 в предложении «Последующие исследования [54-57] методами термического, микроскопического, магнитного и рентгеновского анализа позволили достичь определить составы в системе Ni–Al и пределы растворимости компонентов.» наблюдается некоторая путаница, которая возникла, по всей видимости, при редактировании текста.

На странице 41 представлено выражение $I = F_{hkl}^2$ (6).

Правильнее было бы написать, что интенсивность пропорциональна F_{hkl}^2 .

На странице 102 присутствует не совсем корректная фраза «Увеличение температуры до 24 секунды не приводит к заметному изменению спектра исходных реагентов, затем происходит резкий скачок температуры (до $\approx 1600^\circ C$), связанный с прохождением фронта горения, при этом линии исходных реагентов исчезают и появляются линии продукта.»

В тексте, представленном на странице 107, «Первый, обусловленный силами химического сродства, стабилизирует ближний и дальний порядок; второй обязан высокой кинетической подвижности атомов и действует в противоположном направлении, разрушая структуру из-за больших среднеквадратичных тепловых колебаний атомов Ni и Al.» было бы правильным исключить слово «среднеквадратичных».

В предложении на странице 107 «Атомы Ni и Al занимают определенные позиции, и кристаллическая решетка описывается пространственной группой $R\bar{m}3m$.» слово «решетка» правильнее было бы заменить на «структура».

В диссертации было бы полезным сказать несколько слов о различных причинах, приводящих к уширению дифракционных пиков.

Указанные замечания ни в коей мере не влияют на положительную оценку работы.

Диссертационная работа Ковалева И. Д. является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. Результаты, полученные в работе, характеризуются научной новизной и имеют серьезное практическое значение. Они опубликованы в рецензируемых российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК., докладывались на научных российских и международных конференциях. Автореферат Ковалева И. Д. достаточно полно отражает содержание диссертации.

Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования (п. 2. «Пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул; структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов; структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях - в электрических и магнитных полях, в

условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях» и п. 7. «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения;») специальности 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества по номенклатуре специальностей научных работников «физико-математические науки».

Диссертация Ковалева И. Д. полностью удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденному Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 «О порядке присуждения ученых степеней», и 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.

Ведущий научный сотрудник

ФГБУН ИПХФ РАН,

кандидат физико-математических наук

Г.В.Шилов

«Подпись Г.В.Шилова заверяю»

Ученый секретарь ФГБУН ИПХФ РАН

доктор химических наук



Б.Л.Психа