

## ОТЗЫВ

официального оппонента Шмытько Ивана Михайловича  
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»

Одним из важных и современных направлений развития прикладного материаловедения является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в котором реакции фазообразования идут в автоволновом режиме с участием твердой, а иногда, как показано и в настоящей диссертации, и жидкой фазы за короткие времена и при высокой температуре. В научном плане особенностью СВС-процесса является возможность широкого спектра воздействий на синтез новых соединений, как в плане исследований материалов переменного состава, так и варьирования температуры, скорости реакций, легирования. В то же время высокая скорость СВС реакций (до десятков см/сек) ставит особые требования к проведению структурных исследований процессов образования новых соединений, необходимых для отработки параметров синтеза соединений с определенной структурой и свойствами.

Все перечисленные особенности СВС отображены в диссертации Ковалева И.Д. при рентгеновских исследованиях процессов формирования фаз переменного состава  $B_xC_y$ ,  $B_{25}C_4Mg_x$  и  $Ni_xAl_{1-x}$ , выбранных автором в качестве объектов исследования.

Диссертация состоит из введения и 5-ти глав, где первые две традиционны для всех диссертаций. Это «литературный обзор» с постановкой задачи исследований и «методики проведения экспериментов и анализа продуктов синтеза». В литературном обзоре дано детальное описание процесса СВС, описана динамическая рентгенография быстропротекающих процессов, проанализированы особенности фаз переменного состава, а также приведены характеристики выбранных объектов исследования.

Выбор объектов исследования обоснован автором с одной стороны как имеющими важное прикладное значение, а с другой стороны, для которых согласно литературным данным существуют противоречия и необъясненная информация по структурным характеристикам. Со стороны практического использования карбид бора обладает рядом полезных физико-химических свойств. Он имеет относительно низкую плотность, является третьим по твердости материалом, обладает высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, имеет высокое значение захвата нейтронов. В то же время в литературных данных для карбида бора имеется очень широкий разброс в структурных параметрах при одном и том же содержании углерода, что до постановки исследований диссертанта не имело адек-

ватного объяснения. При этом кристаллическая структура зависит от концентрации углерода, которая может варьироваться от 9 до 20 ат. %, что соответствует составам  $B_{10.5}C - B_4C$ .

В свою очередь алюминид никеля (NiAl) является потенциальным материалом для авиационной и космической промышленности. У него высокая температура плавления, относительно низкая плотность, хорошая химическая стойкость, высокая прочность и, что также важно, относительно низкая цена исходных материалов. Структура алюминида никеля обладает стабильностью при больших отклонениях от стехиометрии. Область гомогенности NiAl простирается от 45 до 59 % Ni при комнатной температуре и 42-69 % при 1400°C. В то же время при СВС наблюдались необъяснимые расщепления основных структурных рефлексов, как в количественном плане, так и в их динамике по температуре, что, учитывая прикладное значение материала, требует детального изучения.

Для выполнения поставленных задач диссертантом был значительно усовершенствован метод динамической рентгенографии с адаптацией имеющейся установки для исследования фаз переменного состава. Особым достижением диссертанта является создание реакционной ячейки, помещаемой непосредственно на гониометр рентгеновского дифрактометра с возможностью синхронной регистрации температуры, давления и соответствующего им в каждый момент времени дифракционного спектра, обеспечившей весь комплекс исследований процессов формирования фаз переменного состава.

Отмечу, что все структурные эксперименты выполнены на современном приборном и методическом уровне. Здесь и регистрация дифракционных спектров высокоскоростным линейным детектором, и использование видеокамеры, и отображение временного и температурного развития процесса для практически важного набора отражений (концепция информационных отражений), использование программных комплексов для определения структуры монокристаллов, метод определения структуры фаз на основе сравнения характеристик, полученных в эксперименте и полученных подбором параметров при моделировании.

Третья глава посвящена исследованиям карбида бора, полученного методом СВС в широком диапазоне содержания углерода, при различных температурах, а также представлены результаты структурного моделирования и динамической рентгенографии  $B_xC_y$ . Известно, что карбид бора имеет кристаллическую структуру с пространственной группой  $R \bar{3}m$  с параметрами решетки в гексагональной установке «a»=5.600 Å и «c»=12.086 Å. При этом в состав структуры входит икосаэдр  $B_{12}$  и линейная группа C-C-C или C-B-C. Диссертантом были построены зависимости параметров «a» и «c» решетки карбида бора, полученные СВС-процессом, от концентрации углерода в интервале 4-29.2% и показана монотонная зависимость параметров от состава. Одновременно были построены зависимости полушири-

ны отдельных рефлексов от концентрации углерода. Анализ полученных данных позволил диссертанту выделить 5 интервалов, в которых параметры решетки изменяются с типом упорядочения углерода в структуре карбида бора. Для интервала 7.0-10.8 % углерода структура предположительно соответствует составу  $[B_{11}C][BBV]$  или  $[B_{12}][CBV]$ ; для интервала 10.8-13.2 % углерода структура соответствует составу  $[B_{11}C][CBV]$  или  $[B_{12}][CBV]$ ; для интервала 13.2-17.7 % углерода структура соответствует составу  $[B_{12}C][CBV]$  или  $[B_{11}][CBV]$ ; для интервала 17.7 – 21.9% углерода структура соответствует составу  $[B_{11}C][CBV]$  или  $[B_{(11-x)}C_{(1+x)}][CBV]$ ; и, наконец, в пятом интервале (21.9-29.2 ат.% углерода) все изменения заканчиваются возможной структурой  $[B_{(11-x)}C_{(1+x)}][CBV]$ . Здесь  $[B_{(11-x)}C_{(1+x)}]$  отображает структуру икосаэдров, а  $[BBV]$ ,  $[CBV]$ ,  $[CBV]$  структуру линейной группы между икосаэдрами. Значительный разброс параметров структуры карбида бора из литературных данных, наложенных на полученные автором графики монотонных зависимостей параметров решетки и объема ячейки, с одной стороны указывает, что эти параметры сильно зависят от условий синтеза карбида бора, а с другой – подтверждают однородность условий синтеза этого соединения в условиях СВС.

Диссертантом также проведены исследования структуры карбида бора при понижении и повышении температуры синтеза с помощью различных добавок в исходную шихту, а именно  $MgO$  для понижения температуры горения (до  $1500^{\circ}C$ ) и  $Mg(ClO_4)_2$  для повышения температуры (до  $2470^{\circ}C$ ). Было показано, что и в этом случае основным продуктом синтеза также является карбид бора с небольшим количеством остаточного углерода, а также образуется новое соединение  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ . Основные различия рентгенограмм карбида бора, полученного при разных температурах синтеза, отображаются в параметрах решетки и полуширине рефлексов. В работе приводятся детальные данные о влиянии той или иной добавки, отображая иное упорядочение углерода в структуре бора.

Для подтверждения выводов о структурном типе упорядочения атомом углерода в структуре карбида бора с переменным составом полученные экспериментальные дифракционные спектры сравнены с модельными спектрами, рассчитанными по программе REFLAT с одним, двумя и тремя атомами углерода в структурной единице. Было рассчитано 15 моделей. Сравнение с экспериментом позволило выявить наиболее вероятные модели и установить вероятные места внедрения углерода в структуру карбида бора в предположении идеального упорядочения структуры.

Четвертая глава посвящена определению структуры монокристаллов  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ , образующихся при синтезе карбида бора при добавках в шихту 10-20 %  $Mg(ClO_4)_2$  для повышения температуры СВС-процесса. Было проведено два типа экспериментов. Обычный мо-

нокристалльный структурный анализ и порошковая дифрактометрия. Монокристалльный структурный анализ с использованием 3326 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и программных комплексов SHELXL-86 и SHELXL-93 позволил установить параметры и симметрию решетки ( $a=9.626(1)$  Å,  $b=11.329(1)$  Å,  $c=8.996(3)$  Å,  $\beta=105.80(3)$  grad, S.G.  $P2_1/c$ , R-фактор  $I > 2\sigma(I) = 0.032$ ). С помощью кристаллохимического анализа межатомных расстояний было выделено два икосаэдра  $B_{12}$  и соединяющие их группы C-B-C и C=C, а также 4 разупорядоченные позиции, в которые были помещены атомы магния. В ходе уточнения структуры были определены заселенности этих позиций магнием. Был также определен состав монокристаллов, который оказался равным  $B_{25}C_4Mg_{1.42} = [B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$ , и который был подтвержден данными рентгеноспектрального анализа. Порошковая дифрактометрия позволила автору установить, что параметры решетки зависят от цвета монокристаллов.

Полученные структурные данные были сравнены со структурными данными соединения  $Mg_4B_{50}C_8$ , который близок к составу  $2(Mg_{1.5}B_{25}C_4)$  и который был детально изучен в работе В.Адаша и соавторов. Различие в структурах было объяснено различием методов синтеза.

Для нового вещества также были изучены физические свойства. Они оказались близкими к чистому карбиду бора. Была изучена устойчивость  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$  при повышенных температурах. Оказалось, что нагрев в вакууме образцов до  $1800^\circ C$  в течение нескольких минут приводит к переходу структуры в структуру карбида бора и частичной графитизацией.

Пятая глава посвящена особенностям формирования кристаллической структуры алюминида никеля. Основным методом исследования процесса формирования фаз при синтезе NiAl был метод динамической рентгенографии. Исследовались как эквимольные составы, так и составы с недостатком и избытком никеля. В качестве информационных отражений были выбраны отражения (100), (110) и (111) NiAl. Не вдаваясь подробно в анализ дифракционных спектров и обсуждений автора, отметим основные результаты по этому направлению: обнаружено некоторое запаздывание в появлении отражений (100) и (111) по отношению к линии (110) NiAl; образование в начальный момент фазообразования одиночного узкого рефлекса, который затем может расщепляться до 6-ти компонент, отвечающих как увеличению, так и уменьшению параметров решетки; в отдельных случаях образование NiAl проходит без расщепления рефлексов, а также наблюдались случаи «закалки» расщепления. На основе полученных результатов сделано заключение, что в зависимости от условий синтеза возможно образование 4-х структур: праструктура (NiAl) с равновероятным распределением атомов никеля и алюминия по всем позициям ОЦК ячейки; структура со стехиометрическим составом, имеющая структурный тип CsCl; структура с недостатком никеля (твердый раствор вычитания); структура с избытком никеля (твердый раствор замещения). Две по-

следние структуры имеют одну и ту же пространственную группу симметрии, но разные параметры решетки, которые в предположении неоднородности состава в фронте горения и приводят к расщеплению рефлексов.

Завершая анализ результатов, отмечу высокий уровень проведенных исследований, хорошую методическую и теоретическую обоснованность полученных результатов и выводов и, вообще, хорошее впечатление о диссертационной работе. В то же время хочу сделать два замечания. Первое. Формула (6) на странице 41 является неточной. Интенсивность рефлексов от кристалла пропорциональна квадрату структурного фактора, но не равна ему. Имеется много дополнительных множителей, учитывающих объем, температуру, поляризацию и т. д. Второе. В таблицах, содержащих расчетные значения параметров решетки карбида бора, приведена точность, равная  $\pm 0.001(2) \text{ \AA}$ . В то же время набор дифракционных углов, по которым делались основные заключения о процессах фазообразования, не превышает  $70^\circ (2\theta)$ . Учитывая, что прецизионными углами являются углы дифракции выше  $60^\circ (2\theta)$  и что при этом необходимо делать поправки на глубину поглощения рентгеновского пучка с изменением угла дифракции, точность в измерении параметров ячейки кристалла, равная  $\pm 0.001(2) \text{ \AA}$  кажется завышенной. Сделанные замечания не снижают ценность диссертации Ковалева И.Д., выполненной на высоком научном уровне.

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой. Публикации автора и автореферат диссертации полностью отражают содержание диссертации. Выше приведенный анализ наглядно иллюстрирует основания, по которым можно судить об общем высоком уровне работы. Диссертация полностью соответствует требованиям ВАК к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», а ее автор, Ковалев Иван Дмитриевич, является специалистом высокой квалификации и, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник

Учреждения Российской академии наук Института

Физики Твердого Тела РАН, доктор физ.-мат.наук

 И.М. Шмытько

Подпись И.М. Шмытько удостоверяю.

Ученый секретарь ИФТТ РАН



Г.Е. Абросимова