«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по науке и стратегическим проектам ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
к.ф.-м.н. Гоголев Алексей Сергеевич

« 15 » июля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Банных Дениса Андреевича «Высокотемпературные материалы на основе боридов циркония, гафния и вольфрама, полученные с участием промежуточной жидкой фазы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела

В настоящее время в материаловедении активно развивается направление, связанное с разработкой методов получения и исследованием материалов на основе тугоплавких боридов переходных металлов 4-6 групп. Стимулом развития этой области служит потребность аэрокосмической техники, ядерной и солнечной энергетики в новом поколении энергетических установок. Системы на основе диборидов циркония или гафния в сочетании с карбидом кремния наиболее востребованы для создания узлов и деталей, работающих в экстремальных условиях температур, агрессивной среды и механических нагрузок, а система на основе боридов вольфрама представляет интерес как перспективный компонент высокотемпературных покрытий. Диссертационная работа Банных Д.А. посвящена разработке и исследованию подхода для консолидации порошковых тугоплавких материалов, основанного на образовании промежуточной жидкой фазы при добавлении к выше упомянутым системам реакционного компонента. Необходимость в развитии новых подходов для консолидации порошковых тугоплавких материалов обусловлена тем, что в настоящее время используются сложные и дорогостоящие технические решения. Это определяет **актуальность** работы Д.А. Банных **с практической точки зрения**. В качестве спекающего реакционного компонента для систем MB_2-SiC (M = Zr, Hf) автором был предложен металлический хром, который может формировать жидкую Cr-Si-C-содержащую фазу в широкой области составов, а для системы на основе боридов вольфрама в качестве кандидата был рассмотрен металлический иридий, бориды которого при температуре 1300 °C и выше находятся в жидком состоянии и поэтому также могут выступать в роли жидкой фазы. К сожалению, в настоящее время сведения о процессах с участием жидкой фазы, протекающих в многокомпонентных системах MB_2-SiC (M = Zr или Hf) при добавлении к ним металлического хрома и в системе W-B при

добавлении к ней металлического иридия весьма ограничены, что определяет **актуальность** проблемы с **фундаментальной точки зрения**.

Таким образом, **целью диссертационной работы** Д.А. Банных стало комплексное физико-химическое исследование процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC (M = Zr или Hf) при добавлении к ним хрома и в системе W-B при добавлении к ней иридия для формирования практически значимых сверхвысокотемпературных материалов и покрытий.

Для достижения поставленной цели было сформулировано несколько **научных задач,** среди которых, во-первых, физико-химическое исследование поведения многокомпонентных систем MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) в интервале температур 1000–1600°C; выявление условий, способствующих получению плотной керамики на основе диборидов циркония и гафния; исследование окислительной стойкости этой керамики, полученной с участием промежуточной жидкой фазы, в интервале температур 1000–1500°C. Следующей задачей стало физико-химическое исследование взаимодействия борид дивольфрама (W_2B) с иридием в интервале температур 1000–1800°C в порошковых смесях и контактных парах W_2B/Ir, протекающего, в том числе с участием жидкой фазы. Важной задачей, поставленной в работе, стало изучение закономерностей формирования керамических Hf- и W-содержащих покрытий на углеродных и карбидокремниевых материалах; исследование элементного и фазового состава и микроструктуры покрытий.

Научная новизна может быть охарактеризована следующими положениями. Впервые исследовано поведение многокомпонентных систем MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) в интервале температур 1000–1600°C. Установлено, что при T=1500°C±20°C формируется промежуточная жидкая фаза, дальнейшее взаимодействие которой с компонентами системы приводит к образованию ряда тугоплавких фаз: MC (M = Zr, Hf), CrB, $Cr_5Si_3C_x$ (x = 0–1). Впервые получена керамика на основе диборидов циркония и гафния с относительной плотностью 92±1 % и 91±1 %, соответственно, методом реакционного спекания с участием промежуточной жидкой фазы, образующейся при добавлении хрома. Определены условия, способствующие формированию плотной керамики MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) этим методом. Впервые изучено взаимодействие W_2B с иридием в интервале температур 1000–1800°C. Установлено, что при температуре 1000–1200°C происходит твердофазное взаимодействие с образованием тугоплавкого интерметаллида W_xIr_{1-x} (x = 0,22–0,5), WB и легкоплавкого компонента – борида иридия $IrB_{1.1}$. При более высоких температурах (1300–1600°C) взаимодействие происходит с участием жидкой фазы переменного состава. Установлено образование двойных и тройных фаз (WB, W_xIr_{1-x}, $W_2Ir_3B_{6-x}$), в том числе ранее неизвестного тройного соединения предположительного состава $W_2Ir_5B_2$.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии принципа формирования плотных высокотемпературных керамических материалов через промежуточную жидкую фазу, который продемонстрирован на многокомпонентных боридных системах, а именно, ZrB_2-SiC-Cr, HfB_2-SiC-Cr и W_2B-Ir, получении новых фундаментальных данных о взаимодействии в этих системах. **Практическая значимость** заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов получения плотной тугоплавкой монолитной керамики и плотных керамических покрытий методами, которые включают образование жидкой фазы. Предложенный в работе подход не требует сложного технологического оборудования и при этом легко масштабируем. Материалы на основе тугоплавких боридов востребованы при разработке абразивных материалов и изделий, различных деталей и узлов высокотемпературных энергетических установок. В ходе выполнения работы была запатентована методика измельчения и механической активации порошка иридия.

Достоверность результатов и апробация работы. Полученные результаты имеют высокую степень достоверности, получены с использованием широкого круга передовых аналитических методов на современном оборудовании и с необходимым уровнем пробоподготовки образцов. Результаты работы были доложены на различных международных и российских научных- и научно-технологических конференциях, опубликованы в авторитетных рецензируемых изданиях, входящих в списки индексируемых баз данных ВАК и WoS.

Структура и содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи диссертации, описаны научная новизна, методология и методы исследования, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работе.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме исследования.

Во **второй главе** автором приводится характеризация исходных реагентов и материалов, используемых в работе. Подробно описаны методы подготовки порошков и приготовления порошковых многокомпонентных смесей, подготовка поверхностей для контактных пар W_2B-Ir, детально описаны методики термообработки многокомпонентных порошковых смесей и контактных пар. Описаны методики формирования многокомпонентных покрытий на углеродных подложках, условия окислительных испытаний керамики и покрытий. Подробно описаны методы пробоподготовки образцов для современных аналитических исследований. В данной главе также перечислены физико-химические методы исследования, использованные в работе.

В **третьей главе** автором представлены результаты по формированию плотных керамик на основе MB_2-SiC-Cr (M=Zr, Hf). Так было показано, что добавки хрома в атомном соотношении хрома к карбиду кремния как 2:1 позволяют добиться высокой относительной плотности керамик (выше 90 %) при температуре 1600 °C без дополнительного внешнего усилия, что сопоставимо с традиционными методами консолидации таких порошковых материалов. Показано, что в процессе термообработки формируются тугоплавкие керамические соединения с температурой плавления выше 2000 °C, а также карбосилицид хрома ($Cr_5Si_3C_x$, где x = 0–1) с температурой плавления, зависящей от содержания углерода и способной достигать 2000 °C. Установлено формирование промежуточной жидкости Cr-Si-C уже при 1500 °C.

Четвертая глава посвящена результатам исследования взаимодействия порошковых смесей W_2B и Ir и контактных пар, состоящих из пластины иридия и горячепрессованного W_2B, в интервале 1000–1800 °C. Установлено формирование промежуточной жидкой фазы на основе борида иридия, способствующей консолидации порошковых материалов и интенсивному фазообразованию тугоплавких соединений WB и интерметаллида W_xIr_{1-x}. Также установлено образование нового, ранее не обсуждаемого в литературе смешанного борида состава $W_2Ir_5B_2$.

В **пятой главе** приводятся результаты экспериментов по формированию многокомпонентных покрытий (Hf, Cr, Si, C, B) и (W, Ir, Si, B) на углеродных подложках. В частности, для формирования (Hf, Cr, Si, C, B)-содержащих покрытий использовались методика распыления порошковых взвесей на графитовую подложку и их дальнейшая совместная термообработка при температуре 1600 °C. При этом внутренний реакционный слой порошков состоял из карбида кремния и металлического хрома, а компонентами внешнего покрытия выступали HfB_2, SiC и металлический хром. Было показано, что внутренний слой взаимодействует с подложкой с формированием карбида кремния и карбида хрома, однако внешний многокомпонентный слой растрескивается и отслаивается от поверхности. Обсуждаются возможные причины такого поведения. Также в этой главе описан разработанный автором метод формирования (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на силицированном C/C композиционном материале отечественного производства. Полученное покрытие не отслаивается от поверхности материала и обладает переменной толщиной 300-500 мкм. Оно обладает сложной микроструктурой и состоит из борида вольфрама, силицида иридия и интерметалида W_xIr_{1-x}. Особенностью покрытия является то, что наружный слой покрытия представлен преимущественно интерметаллидом W_xIr_{1-x} с температурой плавления выше 2350 °C.

В **шестой главе** приводятся результаты по окислению полученных керамик MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) при температуре 1000–1500 °C в стационарном воздухе, и окислительные тесты (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на силицированном C/C

композиционном материале в высокоэнтальпийном газовом потоке. Установлено, что керамика на основе HfB_2-SiC-Cr, полученная с участием промежуточной жидкой фазы, по мере увеличения содержания хрома демонстрирует возрастание окислительной стойкости. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого поведения. Показано, что поведение керамики на основе ZrB_2-SiC-Cr при выдерживании ее на воздухе в том же интервале температур резко отличается, она не демонстрирует окислительной устойчивости. Выдвинуто предположение, что такое поведение связано с ростом крупных пластинчатых кристаллов оксида хрома, что приводит к нарушению целостности боросиликатного защитного слоя. В этой же главе приводятся результаты испытаний (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на углеродном композиционном материале.

Представленное в работе **Заключение** достаточно аргументированно и обосновано.

Следует отметить, что представленную диссертационную работу отличает объёмная содержательная часть, которая насыщена результатами и их анализом. Проделанная работа полностью соответствует заявленной цели исследования и поставленным задачам, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно- и практически значимых новых результатов.

Диссертация написана строгим научным языком, хорошо структурирована. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 научных статьях в изданиях, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и входящих в список, рекомендованный ВАК. Три публикации представлены в журналах высших квартилей (Q1-Q2). Опубликовано 13 работ в сборниках тезисов международных и всероссийских научных конференций.

По содержанию автореферата и диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Проводилась ли оценка содержания несвязанного бора в полученных при термообработке образцах и исходных реагентах? Почему в качестве исходного реагента использовали W_2B, а не другие бориды вольфрама?
2. Насколько достоверны и точны количественные результаты энерго-дисперсионного анализа, особенно для определения содержания легких элементов, таких как углерод и бор?
3. Как дисперсность исходных реагентов влияет на консолидацию порошковых смесей и термоокислительную стойкость?
4. В третьем выводе присутствует следующая фраза *«...обеспечивает прочное сцепление внутреннего слоя с графитовой подложкой ...»*. Однако никакой количественной оценки не приводится.
5. Проводилась ли оценка влияния давления и времени прессования на свойства конечных порошковых компактов?

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. Представленная научно-квалификационная работа по актуальности темы, новизне, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности выводов, объему и уровню исполнения соответствует требованиям, предъявляемым пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Банных Денис Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Диссертация и отзыв рассмотрены на расширенном заседании Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики (протокол № 7 от 26.04.2024 г.). Отзыв утвержден в качестве официального отзыва ведущей организации единогласно.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Банных Дениса Андреевича составили:

Зав. лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли, профессор отделения электроэнергетики и электротехники ТПУ, доктор технических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния
ayapak@tpu.ru
Тел.: +7 (3822) 701-777, вн. 2316
Почтовый адрес: 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

_____ Пак Александр Яковлевич

«15» мая 2024 г.

Согласен на обработку персональных данных

_____ Пак Александр Яковлевич

Доцент отделения электроэнергетики и электротехники ТПУ, кандидат технических наук по специальности 05.09.02 Электротехнические материалы и изделия
nikitindmsr@tpu.ru
Тел.: +7 (3822) 701-777, вн. 1978
Почтовый адрес: 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

_____ Никитин Дмитрий Сергеевич

«15» мая 2024 г.

Согласен на обработку персональных данных

_____ Никитин Дмитрий Сергеевич

И.О. Ученого секретаря ТПУ

В. Д. Новикова