ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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

Диссертационная работа Дениса Андреевича Банных посвящена разработке и исследованию высокотемпературных материалов на основе боридов циркония, гафния и вольфрама, полученных с участием промежуточной жидкой фазы.

Бориды тугоплавких металлов по ряду свойств, включая высокие температуры плавления, повышенное сопротивление окислению и высокую фазовую стабильность, превосходят другие типы материалов, используемые в разработке теплозащиты конструкций, работающих в условиях экстремальных температурных и прочностных нагрузок в агрессивных средах. В настоящее время значительные усилия международного сообщества исследователей направлены на разработку высокотемпературных керамик для применения в таких важных сферах, как теплозащитные покрытия , новое поколение энергетических установок для аэрокосмической отрасли, абразивный инструмента для буровых установок и др..

Для консолидации порошковых материалов на основе тугоплавких боридов используются сложные технические решения, поэтому существует настоятельная необходимость в развитии новых подходов. Очень **актуальным** направлением исследований является метод реакционного спекания, включающий образование керамики через промежуточную жидкую фазу. При введении дополнительного компонента образуется жидкая фаза, позволяющая понизить температуру спекания и увеличить плотность керамики благодаря ускорению процессов массопереноса. Для боридов циркония и гафния в сочетании с карбидом кремния перспективным дополнительным компонентом может быть металлический хром, так как при 1600 °C в тройной системе Cr-Si-C, согласно фазовой диаграмме, присутствует широкая область составов жидкой фазы. А для боридов вольфрама таким дополнительным компонентом может выступать иридий, бориды которого имеют относительно низкие температуры плавления (ниже 1300 °C). В настоящее время отсутствуют 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 в высокотемпературной области.

Цель работы заключается в комплексном физико-химическом исследовании процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC (M = Zr, Hf) при добавлении к ним хрома и в системе W – B при добавлении к ней иридия в широком интервале температур.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. 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 с участием промежуточной жидкой фазы.

2. Исследование окислительной стойкости MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) керамики, полученной с участием промежуточной жидкой фазы, в интервалѐ температур 1000 – 1500°C.
3. 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.
4. Изучение закономерностей формирования керамических Hf- и W-содержащих покрытий на углеродных и карбидокремниевых материалах; исследование элементного и фазового состава и микроструктуры покрытий.

Методология работы построена на систематическом изучении систем, содержащих тугоплавкие бориды HfB_2 и ZrB_2 в сочетании с SiC, а также бориды вольфрама в широком температурном интервале. Эти системы отличаются дополнительным компонентом - металлическим хромом или иридием, которые образуют с компонентами вышеупомянутых систем промежуточную жидкую фазу, облегчающую взаимодействие остальных компонентов данных систем. Общий подход формирования с участием промежуточной жидкой фазы применялся к разным боридным системам не только для получения плотной монолитной керамики (MB_2-SiC-Cr (M=Zr, Hf) системы), но и газоплотных антиокислительных покрытий (W_2B-Ir система).

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании многокомпонентных систем на основе MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) и W-Ir-B в высокотемпературном интервале и получении новых фундаментальных данных о взаимодействии в этих системах. Полученные фундаментальные данные в дальнейшем могут быть использованы для построения теоретических фазовых диаграмм в области высоких температур.

Практическая значимость работы, проделанной автором, состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы при разработке и модернизации технологических процессов получения тугоплавкой монолитной керамики и плотных керамических покрытий методами, которые допускают образование жидкой фазы. Такая керамика востребована в изготовлении деталей и узлов изделий, работающих в экстремальных условиях.

Разработан и запатентован способ измельчения и механической активации порошка иридия (Патент 2748155 РФ, «Способ получения активированного порошка металлического иридия»). Способ может быть востребован в процессах синтеза иридийсодержащих веществ и материалов.

Достоверность научных результатов и **обоснованность выводов** обеспечена использованием широкого набора современных физико-химических методов анализа для определения химического и фазового состава, структуры, морфологии и функциональных характеристик синтезированных объектов, а также высоким уровнем исследовательской техники и квалифицированным ее применением. Работа прошла апробацию на многочисленных российских и международных конференциях. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах.

Общая характеристика работы

Содержание работы. Общий объем диссертационной работы Банных Д.А. составляет 157 страниц, содержит 89 рисунков и 9 таблиц. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, содержащего 156 наименований.

Во **Введении** представлена актуальность работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации. Автором рассмотрены свойства боридов циркония, гафния и вольфрама, описаны методы формирования плотноспеченной керамики на их основе. Рассмотрена теория и развитие метода жидкофазного спекания, в том числе протекающего с химическими превращениями. Представлены известные литературные данные о двух- и трехкомпонентных системах MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf), оксидных системах на их основе и данные о трехкомпонентной системе W-Ir-B. Сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** приведены характеристики исходных реагентов и материалов, описаны условия получения реакционных смесей и условиях их дальнейшей термообработки. Представлена методика исследования взаимодействия W_2B-Ir в контактных парах при высокотемпературной термообработке. Приводятся методики формирования Hf-содержащего и (W,Ir)-содержащего покрытий на поверхности углеродсодержащих материалов. Представлена методика окисления спеченной керамики на основе MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) в стационарном воздухе, а также приводится схема испытаний (W,Ir)-содержащего покрытия на силицированном C/C композиционном в высокоэнтальпийном газовом потоке. Описаны методики пробоподготовки материалов и физико-химические методы исследования материалов.

Эта глава хорошо иллюстрирована. Автором подробно описаны методы подготовки порошков и материалов для экспериментов, а также для проведения физико-химических анализов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования многокомпонентных систем MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf). По результатам исследования процессов, протекающих в порошковых смесях MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) с различным содержанием хрома, с помощью ряда физико-химических методов (СЭМ, ДТА, определение относительной плотности) было установлено формирование жидкой фазы при термообработке. На основе анализа и сопоставления совокупности данных по морфологии, фазовому и элементному анализу, относительной плотности, термическому поведению в широком интервале температур, была предложена определенная последовательность взаимодействия компонентов в многокомпонентных системах MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) при участии промежуточной жидкой фазы.

В **четвертой главе** представлены результаты взаимодействия борида дивольфрама и иридия в порошковых смесях и в виде контактных пар в интервале температур 1000 – 1800 °C. Установлено образование борида иридия в области 1100 - 1200 °C, который в дальнейшем выступает в роли промежуточной жидкой фазы при температурах 1300 °C и выше. При соотношении металлов 1:1 в продуктах реакции в жидкофазной области взаимодействия присутствуют только тугоплавкие фазы: моноборид вольфрама (WB) и иридид вольфрама W_xIr_{1-x} (x = 0,33). Обнаружено образование новой фазы состава $W_2Ir_5B_2$ при соотношении иридия к вольфраму 3:1.

В данной главе также описана проблема, с которой столкнулся автор при использовании коммерческих порошковых материалов и, а именно, загрязнение W_2B большим избытком металлического вольфрама. Предложено решение, позволяющее минимизировать проблему.

В **пятой главе** представлены результаты формирования покрытия на основе HfB_2-SiC-Cr на графитовой подложке и (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на силицированном C/C композиционном материале с участием промежуточной жидкой фазы. Установлено, что двухслойные покрытия на основе HfB_2-SiC-Cr, полученные при 1600 °C, растрескиваются

вследствие разницы КТР подложки и компонентов покрытия. Покрытие, согласно фазовому анализу, состояло из тугоплавких соединений HfC, HfB_2, SiC, CrB и $Cr_5Si_3C_x$. Разработан подход к формированию плотного (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на C/C композиционном материале с участием промежуточной жидкой фазы. Интересным моментом является то, что несмотря на столь большую разницу КТР углеродной подложки и компонентов полученного плотного (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия, которое состоит из тугоплавких фаз WB, W_xIr_{1-x} и силицида иридия – покрытие не отслаивается от поверхности подложки в отличие от покрытия на основе HfB_2-SiC-Cr.

В **шестой главе** автором представлены результаты поведения MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf) монолитной керамики при нагреве в интервале температур 1000 – 1500 °C в стационарном воздухе. Установлено, что керамика на основе HfB_2-SiC-Cr, полученная с участием промежуточной жидкой фазы, по мере увеличения содержания хрома демонстрирует увеличение окислительной стойкости, что связано с увеличением ее относительной плотности. При окислении керамики с относительной плотностью 85% и более на поверхности формируется плотный боросиликатный слой, содержащий тугоплавкие оксиды HfO_2 и Cr_2O_3. Неожиданным фактом оказалось то, что введение хрома с систему ZrB_2-SiC не способствует повышению окислительной стойкости плотноспеченных керамик при температурах 1000 – 1500 °C. Содержание хрома приводит к нарушению целостности боросиликатного слоя за счет роста крупных пластинчатых кристаллов оксида хрома. В этой главе также представлены результаты исследования воздействия высокоэнтальпийного газового потока на C/C композиционные материалы с (W, Ir, Si, B)-содержащим покрытием.

В конце диссертационной работы приводятся **Основные результаты и Выводы**, а также излагаются **Перспективы развития темы** как с фундаментальной, так и практической точек зрения.

Банных Д.А. С.В. получен ряд **новых научных результатов:**

1.Впервые показана эффективность промежуточной жидкой фазы, образующейся в многокомпонентных тугоплавких системах MB_2-SiC-Cr (M = Zr, Hf), для формирования плотной керамики.

2.Подтверждено формирование жидкой фазы Cr-Si-C при температуре T=1500°C и ее дальнейшее взаимодействие с компонентами системы с образованием тугоплавких фаз: MC (M = Zr, Hf), CrB, $Cr_5Si_3C_x$. Показано, что содержание хрома к карбиду кремния в мольном соотношении 2 к 1 позволяет получать монолитную керамику с относительной плотностью более 90%.

3.Впервые исследована часть многокомпонентной системы W-Ir-B на квазибинарной линии W_2B-Ir в высокотемпературной области 1000 – 1800 °C, включающей область возможного формирования жидкой фазы на основе боридов иридия.

4. Показано, что легкоплавкий борид иридия формируется при взаимодействии борида дивольфрама и металлического иридия в твердофазной области при 1100 °C и участвует в дальнейшем взаимодействии при температурах выше 1300 °C как промежуточная жидкая фаза.

5.Установлено, что в системе W-Ir-B образуется новая фаза состава $W_2Ir_5B_2$.

Диссертация написана строгим научным языком, хорошо структурирована и логически выстроена. По теме диссертационной работы опубликовано 18 работ, из них 5 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК и международную систему научного цитирования Web of Science. Опубликовано 13 тезисов и

статей в сборниках трудов российских и международных конференциях. Получен патент на изобретение. Научные публикации автора и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

После прочтения автореферата и диссертационной работы возник ряд уточняющих **вопросов и замечаний:**

1. На стр.25 в табл.2 (данные обзорной работы [85])нет полной расшифровки позиций.
2. На стр.80 для системы HfB_2 –SiC –Cr утверждается, что увеличение продолжительности термообработки смесей или температуры, вероятно, позволит получить керамику с еще меньшей пористостью. Это не сделано. Почему?
3. Приведенные в диссертации «уравнения» химических реакций не уравнены. Или это гипотетические схемы?
4. В работе было использовано несколько СЭМ микроскопов и приставок элементного микроанализа, имеющих различное разрешение и точность. Для многочисленных микрофотографий, представленных в диссертации отсутствует информация о конкретном использованном приборе.

По оформлению диссертации замечаний практически нет. Количество ошибок минимально.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы. Рецензируемая научно-квалификационная работа по актуальности темы, новизне, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности выводов, объему и уровню исполнения полностью соответствует требованиям, предъявляемым пунктом 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.

Игуменов Игорь Константинович
Профессор, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, главный научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН , проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
Тел.: +7 (383) 330-05-54
e-mail: igumen@niic.nsc.ru

«24» мая 2024 г. _____Игуменов И.К.

Подпись Игуменова И.К. заверяю:
Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н. _____ Герасько О.А.

Согласен на обработку
персональных данных _____ Игуменов Игорь Константинович