

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ковалева Дмитрия Юрьевича
"Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения",
представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 01.04.17 "Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества" (2021 г.) в Диссовет 002.092.02.

Рассматриваемая диссертация посвящена исследованию процессов, в т.ч. – горения, с помощью динамической (in situ) рентгенографической методики.

Актуальность подобных исследований несомненна, особенно в области создания функциональных материалов.

Однако, ознакомившись с авторефератом и диссертацией Ковалева Д.Ю., можно прийти к выводу о том, что диссертация не соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям в п.п. 9-10, 16 Постановления Правительства РФ No 842 от 24.09.2013, по критериям "новизна" и "степень достоверности".

В таком случае и "практическая значимость" работы находится под вопросом.

1. Несоответствие диссертации критерию "Новизна"

Действительно, вынесенные на защиту положение о "создании методики динамической рентгенографии" (ДР) и некоторые основные результаты, приведенные в диссертации соискателя, были защищены ранее в 1994 г в диссертации к.ф.-м.н. Хоменко Игоря Олеговича (ИСМ РАН, Черноголовка, рук. Пономарев В.И.).

Ее название - "Динамическая рентгенография процессов СВС" - **диссертант почти дословно повторил в названии своей диссертации**: "Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения".

Различие этих названий кажущееся, т.к. словосочетания "СВС" и "материалообразующие процессы горения", которыми они отличаются, на самом деле, давно уже объединились в устойчивое тривиальное выражение: "СВС – это материалообразующий процесс горения". Смотри, например, Патент RU 2419895 С2 2009, Жигарев В.Д., Левашов Е.А., Лазарев С.М., Суховерхов В.Ф., Рогачев А.С., Ягубова И.Ю.: "Использование СВС, известного в качестве материалообразующего технологического процесса горения...". Или "Известия ВУЗ-ов. Цветная металлургия", 1, 2016, с.64, Санин В.В., Филонов В.И., Юхвид В.И., Аникин А.М., Михайлов А.М.: "СВС-металлургия является материалообразующим процессом".

Тем не менее, в автореферате и диссертации соискателя **отсутствует ссылка на эту пионерскую диссертацию Хоменко И.О. и обсуждение ее результатов.**

1. Так, в автореферате на стр. 20 упомянута **лишь одна** публикация Хоменко И.О. в соавторстве: [16] Rogachev A.S., Khomenko I.O., Varma A., Merzhanov A.G., Ponomarev V.I. Mechanism of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Nickel Aluminides: Crystal structure formation in combustion wave.//Int.J.SHS, 1994. V.3. No.3. P.239-251. А в диссертации упомянуты вскользь еще **3 ссылки** [110, 126, 127] в подтверждение **собственных же данных**, касающихся стадийности и фазообразования при горении Ti на воздухе.

Это доказывает, что **диссертанту известен приоритет Пономарева В.И. и Хоменко И.О.** в создании установки ДР и получении ключевых результатов. Однако, он все же их вынес именно на свою защиту (см. ниже).

Так, в разных ключевых разделах автореферата соискатель многократно утверждает, что:

- задача работы "создание уникальной научной установки", "разработка методических основ" и методик "эксперимента" (с.4, "Цель работы");

- им "разработан метод ДР", "разработанный метод" (с.5, "Научная новизна", "Основные положения, выносимые на защиту");
- "Разработанный метод ДР.... Созданной уникальной научной установки..." (с.6, "Практическая значимость исследований");
- ему "принадлежит постановка и обоснование цели и задач исследования" и он "участвовал в разработке и создании уникальной научной установки" (с.7-8, "Личный вклад соискателя").

Эти утверждения не соответствуют действительности, т.к. эти положения уже были защищены ~30 лет назад в диссертации Хоменко И.О.. См., например, автореферат диссертации Хоменко И.О., почти дословно утверждающего свой приоритет в отношении создания метода ДР в разделе "Научная новизна" (с.2.): "...разработаны лабораторный метод динамической рентгенографии и комплекс экспериментальных методик, предназначенные для исследования быстропротекающих реакций в твердой фазе с временным разрешением до 100 мс, с использованием в качестве источника рентгеновских лучей стандартной рентгеновской трубки." То же самое приведено в разделе "Выводы" (п.1-2, с.15).

2. Более того, утверждение диссертанта, идущее вторым пунктом в разделах "Научная новизна" (с.5) и "Основные положения, выносимые на защиту" (с.5), о том, что: "**Впервые** получено прямое доказательство стадийности фазообразования при горении Ti на воздухе," - **опровергается самим же диссертантом**, сообщаям, что эти его данные совпали с данными Пономарева В.И. и Хоменко И.О. (см выше и с. 88 диссертации).

На самом деле, это положение также впервые сформулировано в работах Хоменко И.О. и Пономарева В.И.. См., например, автореферат Хоменко И.О. с.2 и с.16: "**Впервые установлено** существование двух режимов горения в системах Ti-воздух и Nb-B, отличающихся ведущей реакцией, отвечающей за распространение волны горения. Обнаружена новая высокотемпературная модификация оксинитрида титана."

Аналогичные **пересечения приоритета** Хоменко И.О. и Ковалева Д.Ю. происходят в отношении других систем, например, Ni-Al. Сравни автореферат диссертанта п.4 с.5 в "Научная новизна" с авторефератом Хоменко И.О. (с.2, "Научная новизна" и "Выводы", с.15): "**Впервые обнаружено** образование разупорядоченной кристаллической структуры некоторых интерметаллидов (Ni₂Al₃) непосредственно в волне горения и изучены процессы упорядочения в ходе догорания и остывания продукта".

Сомневающимся в моей информированности об обстоятельствах создания методики ДР сообщаю, что, по приглашению ее основоположника и энтузиаста к.ф.-м.н. Пономарева В.И., я участвовал в ее отладке на начальной стадии в 1990-1992 г.г., поскольку системы органического СВС, которые я разработал, отличаются низкой температурой горения – 100-200 °С, что снижало риски термического повреждения новой тогда аппаратуры.

Более того, именно на органических системах была проведена "обкатка" методики ДР и записан ее сохранившийся первый спектр. А данные об этом публиковались с 1993 г.. См., Klimchuk E.G., Ponomarev V.I., Senchenya I.N. "Molecular-crystal aspects of the mechanism of reaction wave propagation in organic powders mixture" в Proc. Int. conf. Combust. (ICOC93), Moscow - St.-Ptb., Russia 21-26, June 1993. Printed in Tallinn, 1994// A.M.Lipmanov "Theory of Combustion of Powder and Explosives", Nota Science Publishers, Inc. N.-Y., 1996, pp.157-164, 342p..

Что касается соискателя, то он присоединился к работе с ДР существенно позже – с 2000 года, как это следует по датам его первых публикаций (см. стр. 44 автореферата).

2. Несоответствие диссертации критерию "Степень достоверности"

Внимательный анализ показывает, что **метод ДР в его современном оформлении принципиально не может дать достоверные однозначные результаты в отношении почти всех систем горения, выбранных для исследования, ввиду критически нестрогой трактовки получаемой информации.**

1. Это связано, во-первых, с чрезвычайно малой глубиной проникновения луча в образец. По утверждению диссертанта (с.9 автореферата и с.44 диссертации) она составляет **всего 50 мкм**. Т.е., в масштабах дисперсности порошков 20-500 мкм, используемых в СВС, он несет информацию, в лучшем случае, о 3-х частицах на поверхности образца в **радиальном направлении**, а зачастую – об одной и менее (см. Рис.3.1 диссертации). В многокомпонентных системах количество кристаллов каждого компонента, попадающего в луч, кратно ниже.

В таком случае, выборка частиц, с которых снимается информация при ДР, не является представительной при исследовании реальных образцов, размер которых в десятки тысяч раз больше (см. Рис.2.13 диссертации).

Таким образом, ДР несет информацию о процессах, идущих именно на поверхности образцов и, даже - на поверхности единичных кристаллов, а не об идущих в объеме образцов процессах. Их скорости и механизмы могут существенно отличаться.

2. Во-вторых, элементарный объем (dV) горящего образца, из которого снимается информация во время съемки, непрерывно и неконтролируемо изменяет свою форму и величину, поскольку глубина проникновения луча меняется совместно с поверхностной плотностью и пористостью (см. рис.20 автореферата). Кроме того, неизбежные усадка и тепловое расширение образца в волне реакции влияют также и на фокусировку луча.

Поэтому, **на динамику рефлексов ДР накладывается не только искомая кинетика кристаллических фаз во время реакции, но и неопределенная эволюция dV/dt** . Это обстоятельство не дает никакой возможности вычислять точно ни концентрацию фаз $C=dn/dV$, ни ее изменение dC/dt (скорость реакции), а, следовательно, ни кинетические константы.

Эти проблемы, известные для методик диффузного отражения, многократно умножены в случае ДР. Это автор и сам очень осторожно отмечает, говоря о невозможности рефлексов и влиянии на них растрескивания кристаллов (стр.10 и 20 автореферата).

А значит, заявления диссертанта о том, что он определяет кинетику реакций, не обоснованы, поскольку он не дает никаких методических рекомендаций по измерению dV и dV/dt в дисперсных образцах. И, фактически, приемлемая достоверность данных обеспечивается лишь при исследовании однородных тонкопленочных образцов (гл. 6 диссертации).

3. В-третьих, на динамике рефлексов также неконтролируемо отражаются особенности гетерогенного горения, такие как температурная неоднородность волны горения, искривление ее фронта, изменения фазового состава продуктов, усадка и расширение образца, течение флюидных фаз и др.. Эти параметры требуют тщательных исследований другими методами, отличными от ДР.

4. В-четвертых, еще одна категория проблем, сильно осложняющих интерпретацию данных ДР и требующих подключения других методов, связана с нерегистрируемыми аморфными, рентгеноаморфными и флюидными фазами, тем не менее, влияющими на процесс. Они особенно актуальны при получении наночастиц, когда дифрактограммы кристаллов проявляются при достижении ими достаточного размера.

Последние две проблемы чересчур большие, чтобы подробно обсуждать их в рамках настоящего отзыва.

Вышесказанное **хорошо иллюстрируется данными диссертанта по гидрированию Ti** (Рис.3.2. и Рис.3.5 диссертации). На них видно существенное отличие классической кинетической кривой поглощения водорода, регистрируемой датчиком давления и позволяющей вычислять кинетические параметры, от кривых фазовых переходов, не коррелирующих с этой кинетической кривой, и которые неизвестно, как обрабатывать и с чем сравнивать.

Перечисленные методические трудности, которые нивелируют достоверность результатов ДР, практически не обсуждаются диссертантом и не систематизируются, как это требовалось бы для разработки методики, и - не преодолеваются.

Несмотря на это, **результаты исследования выдаются за строгие и достоверные кинетические данные.** Однако, в диссертации не приводятся никакие значения важных кинетических параметров – концентраций реагентов и интермедиатов, скоростей, порядка и констант реакций, энергий активации. Очевидно, их, просто, невозможно измерить по этим данным т.наз. "кинетики".

Поэтому, строго говоря, в общем случае методом ДР исследуется лишь **"динамика рефлексов неких кристаллических фаз на неопределенном участке поверхности гетерогенных образцов", а отнюдь не динамика, механизм и, тем более, кинетика реакций в объеме образца, как это преподносится диссертантом.** Как правильно сказал диссертант о методе ДР – это "дифракционное кино" (см. автореферат с.4).

При таком множестве параметров, вносящих неопределенность в трактовку результатов ДР, возникает **широкое поле для научных спекуляций** в виде "подгоночного эксперимента", когда можно подтвердить любую заранее известную закономерность, особенно, если не разработана надежная методика определения этих параметров. Тем более, что **уникальность установки не дает возможности ни воспроизвести, ни опровергнуть результаты эксперимента.**

Это существенно снижает научную ценность и практическую значимость метода ДР. А умножение числа исследованных систем без серьезного методического сопровождения **плодит большой массив скоропалительных данных, возможно, нуждающихся в существенной их ревизии в будущем.**

Очевидно, что соискатель, погнавшись за приоритетом, тем самым преуменьшил свои собственные достижения, заключающиеся в основном в **инженерном усовершенствовании известной методики ДР** и наработке данных по горению других систем, правда весьма сомнительной целесообразности и качества.

В числе достижений диссертанта не названы ни какая-нибудь количественная или качественная теория ДР, ни кинетические или математические модели, ни расчет кинетических параметров, что соответствовало бы искомой специальности. В диссертации практически нет формул и расчетов, характерных для физико-математических специальностей - лишь качественные описания возможных схем механизмов процессов, изученных на усовершенствованной установке.

Таким образом, диссертация не соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества", по критериям "новизна" и степень "достоверности", а ее автор не заслуживает искомой степени.

Климчук Евгений Георгиевич,
кандидат химических наук (кинетика и катализ)
Адрес (дом): 142432, Россия, Московская область,
Черноголовка, Школьный б-р, 1Б/18
e-mail: eklim777@mail.ru
Тел (дом): +(49652)48718



23.03.2021