

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Васильева Дмитрия Сергеевича
**«Макрокинетические закономерности самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N
из гранулированных смесей»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук по специальности

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Васильева Д.С. посвящена исследованию макрокинетических закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N из гранулированных смесей.

Классические теоретические представления о горении конденсированных порошковых смесей в процессах СВС основаны на кондуктивной теории горения, в рамках которой влияние примесного газовыделения считается малозначительным, и поэтому сам процесс представляется как «безгазовый». Однако, несмотря на то, что содержание газов в исходных порошках обычно не превышает 1-2 мас.%, эти газы способны оказывать существенное влияние на закономерности горения и на свойства конечных продуктов. В данной работе гранулирование исходной шихты используется как способ минимизировать влияние примесных газов на процесс горения, что позволяет приблизить экспериментальные условия к модельным и получить достоверные зависимости скорости горения от состава шихты и условий проведения синтеза.

Проведенные в диссертационной работе исследования расширяют представления о механизмах горения в гетерогенных системах и закладывают основу для создания математической модели горения гранулированных смесей.

Целью работы было экспериментально установить макрокинетические закономерности горения тройных тугоплавких систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N из порошковых и гранулированных смесей насыпной плотности и проанализировать полученные результаты с помощью известных теоретических моделей.

Оценка содержания, научной новизны и практической значимости работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы и список использованных источников. Общий объем работы составляет 151 страницу, включая 43 рисунка, 14 таблиц и библиографию, содержащую 150 наименований.

Во введении описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также отражены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор теоретических основ процесса СВС. Проанализированы работы, посвященные влиянию примесного газовыделения и капиллярного растекания расплава на закономерности горения порошковых СВС-составов. Изложены основные положения конвективно-кондуктивной модели горения. Подробно рассмотрены особенности горения гранулированных смесей, а также их преимущества перед порошковыми смесями.

Во второй главе диссертационной работы приведены данные об исходных порошковых материалах и реагентах. Описаны методики гранулирования порошковых смесей, измерения насыпной плотности гранулированных смесей, а также определения плотности отдельных гранул. Представлена схема экспериментальной установки, используемой для исследования закономерностей горения, и описаны условия проведения экспериментов при различных режимах фильтрации газов: спутной, встречной и при свободном отводе газа через зазор. Описаны методики измерения скорости фронта горения, экспериментальной температуры и анализа продуктов синтеза.

В третьей главе проведено исследование влияния макроструктуры пористой среды и примесного газовыделения на макрокинетические закономерности горения тройной системы Ti-C-Si.

В четвертой главе диссертации проведено исследование макрокинетических закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей системы Ti-C-B в различных условиях и определен коэффициент теплообмена фильтрующегося газа с гранулами.

В пятой главе диссертации, с целью выявления влияния роли тепломассопереноса потоком газа на условия синтеза карбонитрида циркония, проведено исследование макрокинетических закономерностей горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в спутном потоке инертного газа (аргона).

В шестой главе проведено исследование макрокинетических закономерностей синтеза карбонитридов циркония в режиме горения из гранулированной шихты $Zr+0.5C$ в спутном потоке азота.

В заключении представлены общие выводы, которые полностью отражают главные результаты работы.

Научная новизна и практическая значимость работы

Положения научной новизны и практической значимости изложены в тексте диссертации на страницах 8-10. С точки зрения настоящего оппонента, все представленные пункты логично вытекают из полученных экспериментальных и теоретических результатов и соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Среди наиболее значимых пунктов научной новизны можно выделить следующие:

2. В системе $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$ установлено, что смена режима горения с кондуктивного на конвективный может происходить за счет только примесных газов, содержащихся в исходных порошках. Предложена оригинальная методика определения критических условий смены режима горения с кондуктивного на конвективный.

4. На основе экспериментальных данных на системах Ti-C-Si и Ti-C-B установлено, что существенным фактором, влияющим на скорость горения, является примесное газовыделение, в то время как конкуренция между реакциями неметаллических реагентов с расплавом титана не оказывает значимого влияния на скорость распространения фронта горения.

6. Впервые исследованы макрокинетические закономерности горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке аргона и обнаружен режим горения, характеризующийся неоднородностью фронта и образованием зазора на границе между шихтой и кварцевой трубкой. Предложена физическая модель, в рамках которой экспериментальные данные описываются теорией фильтрационного горения.

Среди основных пунктов практической значимости можно выделить:

2. Показано, что в гранулированных смесях $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$, полученных без поливинилбутираля, переход горения в конвективный режим может быть вызван выделением примесного водорода, что подчеркивает необходимость контроля его содержания в исходных порошках.

3. Коэффициент теплообмена газа с гранулами, определенный по экспериментальным данным, превышает значения, рассчитанные по известным из литературы формулам для теплообмена газа в зернистой среде, что следует учитывать при проектировании реакторов с зернистым слоем катализатора.

4. Впервые экспериментально доказана принципиальная возможность синтеза карбонитрида циркония ZrC_xN_y в реакторе проточного типа из гранулированной шихты при перепаде давления до 2 атм. По данным химического анализа максимальное содержание азота в продукте достигает 5.1 мас.%.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается комплексным и разносторонним подходом к проведению исследования. Повторяемость и воспроизводимость экспериментальных данных свидетельствует о корректности выбранных методик. Согласованность экспериментальных результатов с теоретическими моделями подтверждает их надежность. Применение современных методов анализа продуктов синтеза обеспечивает высокую точность при определении состава и структуры получаемых материалов. Достоверность также подтверждена публикациями в высокорейтинговых журналах, участием в российских и международных конференциях, а также

докладами на научных семинарах. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus (в т.ч. в Q1), 6 тезисов в сборниках конференций.

Замечания

1. В работе много говорится о скорости горения, реже – о температуре, и очень мало об образующихся продуктах и полноте протекания химических реакций, что может затруднять использование полученных результатов для практического применения.

2. Почему на многих графиках (например, рис. 17, 18, 20, и др.) полученные в экспериментах точки соединены между собой прямыми? Кроме того, почему явно однотипно расположенные точки изображены на графиках разными способами (например, в главе 5 на рис. 28 и 33)?

3. В главе 5 (стр. 96) сказано: «В работе [135], посвященной исследованию горения гранулированных смесей $Ti+xC$ в потоке аргона, наблюдавшееся увеличение скорости горения было описан в рамках ТФГ» Позже (стр. 97) делается вывод: «Результаты расчетов U_f по формуле (5.1) (верхняя оценка) представлены на рисунке 28 линия 2. Видно, что ТФГ не позволяет описать наблюдаемое увеличение скорости горения при $Q > 300$ л/ч.»

Следует уточнить корректность использования термина «фильтрационное горение» применительно к рассматриваемому процессу. Согласно общепринятому определению, фильтрационное горение – это процесс распространения волны горения в пористом слое твердого топлива при фильтрации через него газообразного окислителя, который непосредственно участвует в реакции. В случае использования инертного газа (аргона) его роль ограничивается только переносом тепла. В химической реакции он не участвует. В связи с этим требуется терминологическое уточнение описываемого процесса.

4. В практической значимости работы представлен пункт о необходимости контроля содержания примесного водорода в исходных материалах. Позволяют ли полученные макрокинетические закономерности горения, включая установленное влияние примесного водорода, определить условия, обеспечивающие безопасный синтеза целевых продуктов при возможном масштабировании процесса?

Заключение

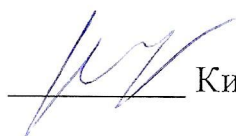
Сделанные замечания имеют рекомендательный характер и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Поставленная цель и задачи работы выполнены в полном объеме. Основные положения, выносимые на защиту, подтверждены результатами экспериментальных и теоретических исследований. Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне, имеет связную логическую структуру и представляет собой законченное научно-квалифицированное исследование.

На основании анализа содержания работы, ее актуальности, научной новизны и практической значимости, считаю, что диссертация Васильева Д.С. «Макрокинетические закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N из гранулированных смесей» соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020). Считаю, что ее автор, Васильев Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горения и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Я, Владимир Михайлович Кислов, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Дмитрия Сергеевича Васильева, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории взрывных процессов в конденсированных средах, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г. Черноголовка



Кислов Владимир Михайлович

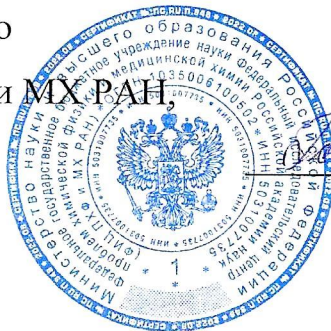
Проспект академика Семенова, д. 1,
г. Черноголовка, г. о. Черноголовка,
Московская обл., 142432
e-mail: vmkislov@icp.ac.ru
тел: 8(496)52 210-42

Дата составления отзыва « 07 » декабря 2025 года

Подпись В.М. Кислова заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН,

д.х.н



Борис Львович Психа