

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ФГБУН ИТ СО РАН

чл.-корр. РАН

 / Маркович Д.М. /

« 8 » мая 2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации
на диссертационную работу Беликова Романа Сергеевича

"Экспериментальное исследование теплофизических свойств системы Мо-С эвтектического состава и графита при высоких температурах", представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа Беликова Романа Сергеевича направлена на решение следующих задач.

Разработка методики и создание установки для исследования теплофизических свойств материалов, в частности, твердых смесей карбидов различных составов при их объемном нагреве до предельно высоких температур.

Экспериментальное исследование свойств системы Мо-С эвтектического состава, таких как: теплота плавления, удельная энтальпия, теплоемкость, термическое расширение и электросопротивление в области плавления в условиях высокого статического давления.

Экспериментальное исследование изобарного линейного расширения и плотности пиролитического графита при высоких температурах и в области предплавления.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения; содержит 147 страниц текста, включая 73 рисунка и 20 таблиц. Список литературы включает 109 наименований.

Во введении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе, обоснована их актуальность, новизна, научная и практическая значимость.

В первой главе рассмотрены методы исследования теплофизических свойств тугоплавких металлов и их карбидов в области высоких давлений и температур, дается подробное описание экспериментальной методики, а также детально представлены узлы разработанной экспериментальной установки.

Во второй главе детально проанализированы и оценены систематические погрешности измерений, возникающие от теплопотерь, магнитного давления, скин-эффекта, оптических искажений и других источников. Представлены результаты апробации установки и методики на молибдене и тантале, проведено сопоставление полученных результатов по энтальпии, теплоемкости, удельному электрическому сопротивлению и линейному термическому расширению с литературными данными.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по теплоте плавления, удельной теплоемкости и энтальпии системы эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$. Приведен анализ

полученных данных и сравнение их с имеющимися в литературе результатами для систем с близкой стехиометрией, а также со значениями, рассчитанными по правилу Неймана-Коппа. Дополнительно представлены экспериментальные данные по термическому расширению и удельному электросопротивлению системы Мо-С эвтектического состава в широком интервале температур вплоть до температуры плавления.

В четвертой главе представлены впервые полученные данные по измерению термического расширения пиролитического графита с начальной плотностью $2,18 \text{ г/см}^3$ в направлениях, перпендикулярном и параллельном базисной плоскости, в области температур 3000-4800 К в изобарических условиях при статическом давлении аргона 1 кбар. Описана методика проведения таких измерений, представляющих большую сложность вследствие специфических свойств материала, а также из-за его интенсивной сублимации при высоких температурах.

В заключении обобщены результаты исследования. Сформулированы основные результаты работы.

Актуальность диссертационной работы

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений, т.к. в настоящее время карбиды тугоплавких металлов находят применение в ядерной энергетике, авиационной промышленности, ракетостроении, металлургии, машиностроении. Однако их теплофизические свойства в области высоких температур остаются практически не исследованными. Так для системы Мо-С эвтектического состава данные полностью отсутствуют. Это затрудняет как их практическое применение, так и создание новых высокотемпературных материалов. Кроме того, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по изобарному термическому расширению пиролитического графита в области температур выше 3300 К. Одной из основных причин такого состояния дел является отсутствие или недостаток экспериментальной базы для проведения исследований. С этой точки зрения разработка новых установок и методик высокотемпературных измерений остается актуальной задачей современной теплофизики.

Научная новизна диссертационной работы

Разработана оригинальная экспериментальная методика и установка для быстрого нагрева электропроводящих веществ с выключением греющего тока в реальном времени по сигналу от пирометра, позволяющая исследовать комплекс теплофизических свойств хрупких тугоплавких материалов.

Впервые получены данные по теплоте плавления, энтальпии, удельной теплоемкости, линейному расширению и электросопротивлению системы Мо-С эвтектического состава в области температур 1600-2800 К.

Впервые проведены прямые измерения изобарного линейного расширения по двум кристаллографическим направлениям пиролитического графита в области температур 3300-4800 К.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе данные по изменению удельной энтальпии, удельной теплоемкости, электросопротивлению, теплоте плавления и величине термического расширения $\text{MoC}_{0,82}$, а также линейному расширению пиролитического графита, могут быть использованы для включения в базы данных, разработки новых высокотемпературных материалов, а также для проведения теплотехнических расчетов и решения прикладных теплофизических задач в различных отраслях промышленности.

Новые методика и экспериментальная установка открывает новые возможности для исследования теплофизических свойств хрупких электропроводящих материалов в области

высоких температур и, несомненно, будет востребована для решения научных и прикладных задач в области материаловедения и технической теплофизики.

Личный вклад автора

Диссертация написана автором лично. Положения, выносимые на защиту, сформулированы лично автором. Экспериментальная установка создана при определяющем участии автора. Экспериментальные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается детальным анализом возможных систематических погрешностей измерений, использованием прецизионных измерительных приборов, апробацией установки на материалах с хорошо исследованными свойствами, а также сопоставлением полученных данных с результатами измерений других авторов.

Работа соответствует паспорту специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника для соискания ученой степени кандидата физико-математических наук.

Замечания по диссертации

1. На стр. 98 приведены результаты исследований фазового состава **исходных** образцов (состав не приведен, но судя по всему речь идет о $\text{MoC}_{0.82}$). Измерения показали, что *"Обнаружены две основные фазы: Mo_2C – ромбическая, пр. гр. $R\bar{3}cn$ (~ 77 %) и MoC – гексагональная, пр. гр. $R\bar{6}_3/m\bar{2}c$ (~ 23 %), а также небольшое количество свободного углерода. Указаны массовые доли, определенные расчетом при помощи корундового коэффициента"*. Если пересчитать указанные выше цифры, то рентгенографические измерения были выполнены для состава $\text{MoC}_{0.65}$, что существенно отличается от заявленного состава исследованных образцов. Чем объясняется такое расхождение?
2. Хотя обработка первичных данных по калорическим свойствам эвтектики $\text{MoC}_{0.82}$ может быть проведена различными методами и, во многом, выбор определяется предпочтениями автора, однако примененная процедура вызывает некоторые вопросы. В тексте диссертации отсутствуют первичные данные по теплоемкости эвтектики, рассчитанные по формуле (3.5). Эти данные дали бы возможность обосновать вид аппроксимационной зависимости для теплоемкости. Вместо этого уже изначально было положено, что зависимость теплоемкости будет линейной с дополнительным вакансионным членом. Поиск нелинейной поправки основывался на аппроксимации данных по энтальпии в интервале 250 К (1600-1850 К) и последующей экстраполяции почти на 1000 К. Очевидно, что это будет приводить к большим погрешностям в определении энергии вакансий и энтропийного множителя. Чем обоснован такой выбор методики обработки?
3. При нагреве эвтектики $\text{MoC}_{0.82}$ в ней происходят изменения фазового состава и структурные превращения в составляющих ее карбидах (см. диаграмму на рис. 50). Все эти твердофазные превращения, в том числе с радикальным изменением кристаллической структуры, могут растягиваться на значительные температурные интервалы, особенно при высоких скоростях нагрева. Это подтверждается и полученными в диссертации данными, где на температурной зависимости энтальпии отсутствуют ее скачки. В такой ситуации измеренные значения теплоемкости могут являться эффективной величиной, которая включает собственную теплоемкость эвтектики и дополнительный вклад от изменения энтальпии при твердофазных превращениях. Можно ли в этой ситуации считать, что причина резкого роста теплоемкости при высоких температурах связана с образованием термических вакансий?

4. В тексте диссертации содержатся некоторые неточности. На стр. 12, при рассмотрении методов экспериментального исследования энтальпии и теплоемкости, в качестве классического стационарного метода указан "*метод падающего калориметра*". Скорее всего, речь идет о методе смешения, а "*метод падающего калориметра*" это лишь дословный перевод с английского. На стр. 119 приводятся абсолютно нереальные цифры по тепловому расширению графитов: "*Величина теплового расширения графитов при их нагреве до температуры плавления варьируется в различных литературных источниках в широком диапазоне от 70 % [98] до 50 % и 45 % [99, 100]*". Ошибки в формулах (3.2) и (3.7): вместо τ указано Δt , вместо $\Delta H_V - \Delta H_{298}$, соответственно. Значения некоторых коэффициентов в аппроксимационных полиномах для энтальпии (3.4) и теплоемкости (3.8), хотя и незначительно, но отличаются.
5. Можно также сделать ряд замечаний по оформлению рукописи. Абсолютно не информативен рис. 8, отсутствуют указания скоростей нагрева на рис. 9. Число значащих цифр для данных по энтальпии и теплоемкости в табл. 10 (стр. 101) существенно больше, чем погрешности их значений. Рис. 72 и 73 сложно отличить друг от друга и их следовало бы объединить.

Отмеченные замечания, которые в основном связаны с интерпретацией полученных результатов и оформлением диссертации, не снижают научной и практической ценности данной работы и не влияют существенным образом на ее в целом общую положительную оценку. Диссертантом представлено серьезное и комплексное научное исследование с широким перечнем новых интересных и практически значимых научных результатов. Выводы, основные положения диссертации, содержащиеся в Заключении, являются в целом обоснованными. Результаты и выводы диссертации будут полезны для организаций, занимающихся разработкой новых высокотемпературных материалов и использованием металл-углеродных композитов в различных научных и практических приложениях, а также для специализированных исследовательских центров, институтов ФАНО и ВУЗов РФ по направлению материаловедения и теплофизического профиля, таких как: Объединенный институт высоких температур РАН, Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Институт физики высоких давлений РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Институт теплофизики СО РАН и другие.

В автореферате верно и достаточно полно отражены основные положения и выводы диссертационной работы. Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в 21 печатной работе, в том числе, в девяти статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Работа докладывалась на большом числе отечественных и международных конференций. Диссертационная работа и автореферат очень хорошо оформлены, материал изложен достаточно ясно и четко.

Выводы

Диссертация Беликова Р.С. имеет внутреннее единство и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение важной с научной и практической точек зрения задачи по созданию новых методик и экспериментальных стендов для измерения комплекса теплофизических свойств при экстремально высоких температурах, а также получению новых данных по свойствам тугоплавких материалов. В целом, по объему и научному уровню, актуальности и новизне полученных результатов, их научной и практической ценности диссертационная работа "*Экспериментальное исследование теплофизических свойств системы Mo-C эвтектического состава и графита при высоких температурах*" полностью соответствует критериям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным "Положением о порядке присуждения ученых степеней" № 842 от 24.09.2013

г., а ее автор Беликов Роман Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертационная работа Беликова Р.С. и отзыв на нее были рассмотрены, обсуждены и одобрены на семинаре отдела "Термодинамики веществ и излучений" Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, протокол № 121 от 26.04.2018 г.

Заместитель директора по научной работе,
заведующий Отделом термодинамики веществ
и излучений ФГБУН Институт теплофизики
им. С.С. Кутателадзе СО РАН (ИТ СО РАН)
д.ф.-м.н., Станкус Сергей Всеволодович

630090, г. Новосибирск, проспект Академика
Лаврентьева, д. 1, тел.: (383) 336-07-06,
электронная почта: stankus@itp.nsc.ru

