



UNIVERSITY OF
NOTRE DAME

CHEMICAL & BIOMOLECULAR ENGINEERING

182 Fitzpatrick Hall
Notre Dame, Indiana
46556-5637 USA

Telephone (574) 631-5580
Facsimile (574) 631-8366
Web site www.nd.edu/~chegdept/

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

Разработка “динамических” методов исследования различных фундаментальных химико-физических процессов, таких как массоперенос, химические реакции, фазовые превращения, играющих важную роль во многих инженерных применениях (катализ, получение материалов, биоинженерия), является важнейшей задачей современной науки. В этой области науки разделяют два подхода: (а) *in-situ*; (б) *operando*. Первый подход должен позволять наблюдать явление во времени. Требования ко второму подходу более жесткие, динамика процесса должна отслеживаться в реальных условиях инженерных применений. Например, процессы диффузии можно наблюдать с атомным разрешением по размерам и временным разрешением 10^{-3} с, в температурном интервале -50°C - 2000°C , используя современные просвечивающие электронные микроскопы. Но этот процесс наблюдается в высоком вакууме и в тонких образцах – в условиях далеких от многих реальных процессов. С другой стороны использования специальных микро-реакторов, позволяет изучать процессы структурных превращений в катализаторах, с атомным разрешением в условиях сопоставимых с реальными. Первый метод попадает в категорию *in-situ*, а второй *operando*.

Если учитывать выше приведенную классификацию, созданный комплекс объектно-ориентированных дифракционных методик и реакционных ячеек для исследования динамики фазовых переходов и химических реакций, в приложении к процессам синтеза материалов горением, относится к классу достаточно еще редких *operando* методик. Он позволяет исследовать процессы фазовых превращений непосредственно в волне горения.

Около тридцати лет назад я имел удовольствие и честь работать совместно с лабораторией возглавляемой В.И. Пономаревым на самых первых этапах создания этого уникальной методики. И могу со всей уверенностью заключить, что работы соискателя Д.Ю. Ковалева, подняли этот метод на качественно новый уровень. Получение статистически значимых данных о фазовом составе среды в лабораторных условиях с площади 2×10^2 мм² и временным разрешением 0.1 с является важным достижением. Можно ли получать такую информацию с большим временным и размерным разрешением? Да можно, но при этом надо иметь доступ к соответствующим рентгеновским источникам. Мой опыт работы с ИСМАН и Argon National Laboratory, позволяет заключить, что наиболее эффективный путь исследований - это сочетание большого количества предварительных экспериментов на лабораторной установке, с проверкой основных гипотез в единичных экспериментах на ускорителях.

Также важно отметить, что разработанный комплекс методик может быть использован для исследования динамики фазовых и химических превращений не только в процессе горения, но он также применим также широкого спектра процессов с временами фазовых превращений больших чем 0.1 с.

На основе усовершенствованной методики Д.Ю. Ковалевым был получен ряд фундаментальных результатов. Среди прочих выделю два результата. Первый связан с горением металлов IV группы (Ti, Zr) с воздухом. Важно подчеркнуть, что опыты по взаимодействию этих металлов с воздухом в условиях “медленных” реакций (не в



UNIVERSITY OF
NOTRE DAME

CHEMICAL & BIOMOLECULAR ENGINEERING

182 Fitzpatrick Hall
Notre Dame, Indiana
46556-1637 USA

Telephone (574) 631-5180
Facsimile (574) 631-8366
Web site www.nd.edu/~che/dept/

режиме самораспространения) показывают, что первая новая образовавшаяся фаза является оксидной. А вот в режиме самоподдерживающейся реакции первая новая зафиксированная фаза нитридная. Хотя этот результат был замечен в системе титан-воздух еще в 1993 году, в данной работе этот эффект продемонстрирован значительно более аккуратно и для нескольких систем. Полученные результаты ставят принципиальный фундаментальный вопрос о степени “равновесности” реакционных систем при разных скоростях прогрева и о локальном термодинамическом равновесии. Также полученные данные возможно позволят ответить на вопрос: может ли фронт волны горения в таких системах распространяться за счет получения одной фазы (нитрида), соответствующей локальному равновесию, а конечный продукт синтеза быть другой фазой (оксид), соответствующей макроскопическому равновесию в системе. О влиянии скорости прогрева на механизм структурообразования также показана при исследовании системы Mg-B.

Второй результат имеет обобщенный характер. Почти все полученные результаты о процессах фазовых превращений в волне горения показывают, что конечный фазовый состав материалов отличается от фаз, получающихся во фронте волны. Это еще раз убедительно доказывает влажнеющую роль пост процессов в формировании структуры, а значит и свойств синтезированных материалов.

Что касается замечаний, то по каждому из заявленных результатов можно провести целую дискуссию. И это положительное замечания. Одной из тем дискуссий могла бы быть связь наблюдаемых фазовых превращений и структуры волны горения. Возможно, что эти аспекты обсуждаются в диссертации, но не представлены в автореферате.

На основе вышесказанного можно заключить, что работа удовлетворяет всем требованиям к докторским диссертациям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Автор диссертации, Ковалев Дмитрий Юрьевич, достоин присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Профессор Химической Инженерии
Университет Нотр-Дам, Индиана, США
Доктор физико-математических наук
(01.04.17 Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества)

14.03.2021

Александр Мукасян

Tel: +1-574-631-9825
E-mail: amoukasi@nd.edu
210 Stison-Remick Hall
University of Notre Dame
46556 Notre Dame, IN, USA