

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Щербакова Андрея Владимировича
«Макрокинетика электротеплового взрыва в системах Ti–C и Ta–C в
условиях квазизостатического сжатия»,

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 исследований

Работа посвящена изучению макрокинетических закономерностей экзотермического синтеза в системах Ti–C, Ta–C и синтезу плотных тугоплавких керамических материалов из карбида титана (TiC) и карбида тантала (TaC). Данные соединения обладают температурами плавления более 3000°C, высокими значениями микротвердости и высокотемпературной прочности, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для конструкционной керамики, тепловой защиты и использования в аэрокосмической технике.

Изучение макрокинетики физико-химических превращений в гетерогенных конденсированных системах необходимо для разработки научных основ и эффективных методов синтеза тугоплавких материалов. Использование электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазизостатического сжатия позволяет исследовать макрокинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия и особенности механизмов экзотермических реакций. Метод включает джоулевый нагрев образца, спрессованного из реакционной смеси порошков металлов и неметаллов, для осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва и консолидацию горячего продукта под действием давления. В ходе реакции происходит формирование фазового состава и микроструктуры, которые определяют физические характеристики продукта синтеза. Диагностика ЭТВ позволяет установить связь между тепловыми и электрическими параметрами процесса. Достоинством метода является управление тепловым режимом ЭТВ и полнотой превращения реагентов, что является важным при использовании систем с малым экзотермическим эффектом. Эффективность метода обусловлена исключением промежуточных стадий, связанных с печным синтезом тугоплавких соединений и длительным размолом для получения высокодисперсных порошков необходимых для

спекания изделий, что приводит к высокой чистоте целевого продукта, высокой производительности и низким энергетическим затратам.

Общее содержание диссертации

Диссертация объемом 163 страницы состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, общих выводов, списка использованных источников и приложения.

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, научная новизна, практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе представлен литературный обзор по электротепловому взрыву, включающий теоретические и экспериментальные исследования. Показано, что электротепловой взрыв позволяет исследовать макрокинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах, механизмы экзотермических реакций и синтезировать тугоплавкие материалы. Обработка экспериментальных термограмм ЭТВ позволяет определить параметры взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах. Джоулевый нагрев реакционной смеси позволяет управлять тепловым режимом, степенью превращения и плотностью продукта экзотермического синтеза.

Во второй главе представлена одномерная математическая модель электротеплового взрыва цилиндрического реакционного образца в электропроводной и диэлектрической средах. Рассчитаны температурные и концентрационные профили в образце и окружающей инертной среде в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений образца и окружающей среды. Определены критические условия электротеплового взрыва, при которых химическое тепловыделение оказывает существенное влияние на температурные профили. Теоретически изучено влияние электрической мощности и соотношения удельных электросопротивлений реакционной и окружающей сред на режимы электротеплового взрыва.

В третьей главе представлены разработанные экспериментальные методики ЭТВ реакционного образца в электропроводной и диэлектрической порошковых средах в условиях квазизостатического сжатия, включающие измерение тепловых и электрических параметров. Показано, что давление

оказывает существенное влияние на электрическое сопротивление реакционной смеси, а электротепловой взрыв под давлением позволит синтезировать компактный продукт в одну стадию. Проведение электротеплового взрыва образца в электропроводной среде с измерением температур в центре образца, на боковой поверхности образца и в электропроводной среде, позволит определить параметры ЭТВ и режимы экзотермического взаимодействия образца. Проведение электротеплового взрыва образца в диэлектрической среде с измерением температуры в центре образца и электрических параметров позволит определить параметры ЭТВ, провести экспериментальную диагностику на основе сопоставительного анализа тепловых и электрических параметров и определить параметры высокотемпературного взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси. Также приводится описание используемых в работе материалов, оборудования и методик исследований полученных образцов.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе титан-углерод в условиях квазизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида титана. Изучено влияние электрического напряжения и давления на параметры и режимы ЭТВ смеси титана и сажи в электропроводной среде из порошка карбида титана в условиях квазизостатического сжатия. Изучено влияние электрического напряжения на параметры ЭТВ смесей титан-сажа, титан-графит в диэлектрической среде в условиях квазизостатического сжатия. Изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системе титан–углерод. Определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа и титан-графит при давлении 48 МПа. Изучено формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ смесей титан-сажа, титан-графит в условиях квазизостатического сжатия.

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования макрокинетики ЭТВ в системе тантал-углерод в условиях квазизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида тантала. Изучено влияние электрического напряжения на режимы и параметры ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде в условиях квазизостатического сжатия. Изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системе тантал–углерод. Определены скорости нагрева и объемные

мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смеси тантал-сажа при давлении 96 МПа. Изучено формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ реакционной смеси тантала и сажи в условиях квазизостатического сжатия.

Достоверность результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов диссертационной работы подтверждается воспроизводимостью, качественным соответствии с теорией теплового взрыва и известными литературными данными, а также использованием современного научного оборудования и взаимодополняющих аттестованных методик.

Научная новизна

1. Разработана математическая модель электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую среду. Определены тепловые режимы ЭТВ и условия воспламенения на оси и поверхности образца в зависимости от соотношения удельных электрических сопротивлений образца и окружающей среды.
2. Предложены методики исследования макрокинетики электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую порошковую среду, в условиях квазизостатического сжатия с измерением тепловых и электрических параметров.
3. Установлено изменение электрического сопротивления образцов в ходе электротеплового взрыва смесей титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа. На стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление уменьшается на 90 %, а на стадии теплового взрыва – незначительно.
4. Установлено снижение температуры воспламенения смеси с увеличением прикладываемого электрического напряжения. Минимальные значения температуры воспламенения смесей титан-сажа и тантал-сажа составляют 540 К и 480 К, соответственно. При этом с увеличением давления температура воспламенения смеси в электропроводной среде увеличивается, а в диэлектрической среде – уменьшается.
5. Установлено, что в условиях ЭТВ взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших

температур плавления реагентов. На стадии предвзрывного нагрева на частицах титана формируется слой карбида титана толщиной 1 мкм, а в смеси tantal-сажа на частицах сажи формируется слой карбида tantalа толщиной 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос tantalа.

6. Изучены макрокинетические характеристики тепловыделения при ЭТВ в системах титан–углерод и tantal–углерод. Показано, что максимальные значения скорости экзотермического нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и tantal-сажа составляют 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения – 274, 37 и 57 кВт/см³, соответственно.

Практическая значимость

1. Разработан одностадийный способ синтеза тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC. В депозитарии «ИСМАН» зарегистрировано Ноу-Хай № НХ 2-2021 от 05.07.2021 «Одностадийный способ синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC электротепловым взрывом в условиях квазизостатического сжатия».
2. Изготовлены лабораторные образцы высокоплотных однофазных карбидов TiC и TaC с остаточной пористостью 1 % и 3 %, соответственно.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Щербакова А.В. «Макрокинетика электротеплового взрыва в системах Ti–C и Ta–C в условиях квазизостатического сжатия» соответствует паспорту научной специальности: 01.04.17 (1.3.17) – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы макрокинетики физико-химических превращений в гетерогенных конденсированных системах, особенности механизмов экзотермических реакций и материообразующее применение процесса электротеплового взрыва под давлением, основанного на прямом электрическом нагреве реакционного образца, как метода синтеза материалов, представляющих практическую ценность.

- областям исследования паспорта специальности, в частности:
 - пункт 1 (п. 1) «...механизмы химического превращения, ...экспериментальные методы исследования химической структуры...»;
 - пункт 4 (п. 4) «...энергетика химических реакций...»;
 - пункт 7 (п. 7) «...макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»;
 - пункт 8 (п. 8) «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

По диссертационной работе имеются следующие замечания

1. В диссертации в главе 2, посвященной математическому моделированию ЭТВ, нет пояснения, почему используются уравнения теплопроводности для сплошной среды.
2. Следовало бы указать, как соотносятся электрические сопротивления образца и электропроводной среды в эксперименте.
3. Нет объяснения, почему на стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление образца уменьшается на 90 %, а на стадии теплового взрыва – незначительно.

Заключение

Диссертация Щербакова А.В. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном и методическом уровне, а указанные замечания не снижают ее ценности и значимости. Выводы по результатам работы обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Материалы диссертационной работы полно отражены в 9 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень журналов, рекомендованных ВАК РФ, и представлены на 26 международных конференциях.

Диссертационная работа Щербакова А.В. является научно-квалификационной работой и содержит новые научные знания. По объему и оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости выводов, целям и задачам диссертация соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением

Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор, Щербаков Андрей Владимирович, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Официальный оппонент,

Уткин Александр Васильевич



кандидат физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва),

заведующий лабораторией детонации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН

142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

Тел.: 8 (496) 522-11-63, e-mail: utkin@fincp.ac.ru

Я, Уткин Александр Васильевич, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Щербакова А.В.

Уткин Александр Васильевич



01 марта 2022

Подпись Уткина А.В. удостоверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН
доктор химических наук

