

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию ФРОЛОВА Александра Михайловича
«Исследование молекулярного состава паров сверхтуполавких веществ методом лазерного испарения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Рассматриваемое диссертационное исследование продолжает лучшие традиции отечественной научной школы высокотемпературной масс-спектрометрии, созданной в Объединенном институте высоких температур Российской академии наук признанным в мире лидером в области высокотемпературной химии профессором Л.Н. Гороховым.

В рамках диссертационной работы А.М. Фролова впервые поставлена и корректно решена задача изучения процессов испарения и термодинамических свойств до температур 4500 К сверхтуполавких веществ: углерода, карбидов циркония и гафния, а также диоксида циркония. Яркой особенностью проведенного исследования является создание уникальной экспериментальной установки, сочетающей потенциальные возможности времяпролетной масс-спектрометрии и лазерного нагрева миллисекундными импульсами сверхтруднолетучих веществ.

Актуальность данного исследования продиктована наиболее значимыми задачами современного материаловедения, связанными с синтезом, эксплуатацией и прогнозированием физико-химических свойств материалов при воздействии экстремальных тепловых нагрузок, в частности, высоких температур, причем значительно больших, чем 3000 К. В последнее десятилетие острая необходимость таких материалов была неоднократно проиллюстрирована в различных областях атомной, авиационной и космической техники.

Диссертационное исследование, выполненное А.М. Фроловым, изложено на 122 страницах текста и состоит из введения, пяти глав, заключения; списка публикаций по теме диссертации, в которых Фролов

А.М. выступает соавтором; а также списка использованных литературных источников из 88 наименований. Ознакомление с содержанием работы позволяет однозначно утверждать, что сформулированные Фроловым А.М. положения, выносимые на защиту, тщательно рассмотрены и обоснованы в трех из пяти глав диссертации. Далее обратим внимание лишь на основные и наиболее важные результаты диссертационного исследования, по мнению оппонента.

Во *Введении* автор формулирует актуальность темы, цель и задачи исследования, уделяя существенное внимание научной новизне впервые выполненной работы.

Первая глава диссертации представляет собой обзор, в котором А.М. Фролов дает детальное описание различных современных подходов к определению молекулярного состава пара неорганических веществ традиционным методом высокотемпературной масс-спектрометрии, подчеркивая значительные ограничения метода. Далее Автор обращает внимание на достоинства работ, выполненных при анализе состава пара труднолетучих веществ при лазерно-индуцированном испарении. К несомненным достоинствам данного исследования следует отнести критический обзор методов анализа молекулярного состава пара тугоплавких соединений при нагревании наносекундными импульсами. А.М. Фролов отмечает следующие основные проблемы выполненных ранее работ : отсутствие прямых измерений температуры, невозможность определения режима испарения и установления корреляции между измеряемыми величинами парциальных давлений молекулярных форм пара и температуры поверхности. Автором диссертации также проведен обзор экспериментальных работ по лазерному испарению с применением импульсов миллисекундной длительности. В качестве основного преимущества данного метода отмечается возможность наблюдать испарение в квази-свободно молекулярном режиме. В этом режиме частицы, эмитируемые горячей поверхностью, попадают в масс-спектрометр, не

претерпевая взаимодействий, то есть анализируется непосредственно испарение исследуемого вещества. Из-за достаточно большой длительности нагрева возможно применение яркостной пирометрии, обеспечивающее высокую точность измерения температуры поверхности. Возможность одновременной регистрации сигналов температуры и множества полных масс-спектров пара позволяет наблюдать эволюцию молекулярного состава пара при нагреве и охлаждении в каждом отдельном эксперименте. Таким образом, из проведенного обзора, А.М. Фроловым сделан обоснованный вывод о том, что метод нагрева импульсами миллисекундной длительности является оптимальным для исследования процессов испарения сверхтугоплавких веществ при температурах более 3000 К, которое и является основной задачей настоящей работы.

Вторая глава посвящена описанию экспериментального метода, которым выполнено данное исследование. А.М. Фроловым проведено описание основных узлов впервые созданной установки с описанием принципа ее функционирования. В данной главе обоснованы параметры эксплуатации лазера, использованного для нагрева, для реализации заданных условий проведения эксперимента. Автором уделено значительное внимание устройству специально сконструированного яркостного пирометра для проведения высокоскоростных измерений температуры, обоснованы критерии выбора его параметров и процедуры его калибровки, включая оценку ошибки температурных измерений. Далее дано описание конструкции и параметров времяпролетного масс-спектрометра, использованного в работе для анализа молекулярного состава пара при испарении исследуемых веществ, а также описаны необходимые процедуры калибровки катодного напряжения ионизатора и времяпролетной камеры масс-спектрометра. Следовательно, информация, приведенная в главе 2, свидетельствует о тщательной подготовке экспериментов, результаты которых изложены в научно-квалификационной работе Фролова А.М.

Глава 3 посвящена описанию результатов исследования сублимации графита, где приведен литературный обзор основных работ по исследованию сублимации графита с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Как следует из обзора, в работах других авторов получены надежные термодинамические данные об испарении пирографита при температурах до 3300 К. С применением лазерного нагрева импульсами миллисекундной длительности удалось получить надежные данные по испарению только базисной плоскости пиролитического графита при температурах до 4100 К при испарении его в квази-свободномолекулярном режиме. Результаты экспериментальных исследований, представленные в этой главе, однозначно свидетельствуют о том, что автору удалось проанализировать молекулярный состав пара над пирографитом до температуры 4350 К, то есть почти на 300 К, выше, чем в более ранних работах. Показано, что в настоящей работе впервые исследовано также испарение призматической плоскости пирографита при температурах более 3000 К. Результаты, полученные автором, свидетельствуют о том, что при температурах выше 4000 К сохраняется особенность сублимации пирографита - существенное различие парциальных давлений основных молекулярных форм пара над базисной и призматической плоскостями в условиях испарения с открытой поверхности по Ленгмюру. Одним из доказательств достоверности и корректности полученных Фроловым А.М. результатов служит корреляция экспериментальных значений энтальпий сублимации основных молекулярных форм пара при испарении углерода с величинами, рассчитанными с привлечением термодинамических баз данных, а также имеющимися в литературе.

В *главе 4* рассмотрены результаты изучения испарения карбидов циркония и гафния. Из проведенного литературного обзора следует, что испарение карбидов циркония и гафния изучено лишь до температуры 3300 К. Автором впервые проанализирован состав пара над карбидами циркония и гафния при температурах более 3500 К, включая расплавы этих соединений.

Установлено, что процессы испарения рассматриваемых карбидов аналогичны, за исключением существования впервые идентифицированной газообразной молекулы Zr_2C .

Глава 5 посвящена изучению испарения диоксида циркония, где продолжено исследование испарения и термодинамических свойств этого оксида, но при значительно более высоких температурах по сравнению с данными, полученными ранее масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Сформулированные в *Заключении* диссертации выводы полностью подтверждают и иллюстрируют содержание выполненной диссертантом уникальной научно-исследовательской работы.

Анализируя содержание проделанной работы и представленные результаты, необходимо наряду с несомненными достоинствами отметить некоторые незначительные недостатки, которые не снижают общей самой положительной оценки проведенного исследования, но которые могут быть полезны А.М. Фролову в дальнейшем. К ним необходимо отнести следующие.

1. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на отечественные монографии, которые являются классическими в высокотемпературной масс-спектрометрии. Это монографии Л.Н. Горохова, Г.А. Семенова, Л.Н. Сидорова, Е.К. Казенаса с сотрудниками, изданные в течение последних тридцати лет. Особенно досадно отсутствие в списке цитированной литературы монографии Е.К. Казенаса и Ю.В. Цветкова «Испарение карбидов», М.: КРАСАНД. 2017. 800 с.

2. На стр. 50, 57, 74 использован термин «потенциал ионизации...», хотя согласно рекомендациям IUPAC в последние годы принято использовать термин «энергия ионизации...».

3. В оглавлении и тексте диссертации, в частности, на стр. 68 отсутствует указание о масс-спектрах или термодинамических свойствах каких соединений идет речь при изложении текста.

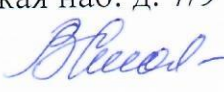
4. На странице 16 в формуле (4) рассмотрена лишь прямо пропорциональная связь между коэффициентом испарения и неравновесным давлением пара. По-видимому, в этой связи было необходимо упомянуть также формулы Уайтмена-Моцфельда и Комлева, которые более корректно рассматривают эти соотношения.


5. По-видимому, было бы целесообразно привлечь для рассмотрения результатов испарения оксида циркония полученные ранее данные Г.А. Семенова и А.Н. Белова о коэффициенте испарения ZrO_2 , что позволило бы Автору более корректно сопоставить найденные величины парциальных давлений молекулярных форм пара над диоксидом циркония в данной работе с открытой поверхности и соответствующие величины, определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при экстраполяции последних в более высокотемпературную область.

Необходимо особенно подчеркнуть, что полученные А.М. Фроловым научные результаты обладают несомненной научной новизной и исключительной практической ценностью. Они могут быть использованы при моделировании поведения конструкционных материалов, которые широко применяются в атомной и космической технике в условиях экстремальных тепловых нагрузок в научных организациях Российской академии наук, Госкорпорации «Росатом», АО «ЦНИИМАШ» и РКК «Энергия». Результаты диссертационной работы достаточно полно были представлены и обсуждались более, чем на двадцати российских и международных научных конференциях. А.М. Фроловым опубликовано по теме диссертации семь научных работ в рецензируемых журналах, в том числе четыре статьи в журналах из перечня ВАК. Достоверность полученных результатов строго обоснована в диссертационном исследовании при сопоставлении с данными, имеющимися в литературе, а также рассчитанными с привлечением современных термодинамических баз данных. Определяющий личный вклад автора диссертации в проделанную работу не вызывает сомнения.

Общее заключение. На основании изложенного следует заключить, что диссертация «Исследование молекулярного состава паров сверхтугоплавких веществ методом лазерного испарения» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор Фролов Александр Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв составлен официальным оппонентом, профессором кафедры общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета, чл.-корр. РАН, профессором, доктором химических наук Столяровой Валентиной Леонидовной.

Официальный оппонент,
член-корреспондент РАН, профессор, д.х.н.,
профессор кафедры общей и неорганической химии,
руководитель Научной группы
высокотемпературной химии оксидных систем и материалов
Института химии Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
Санкт-Петербургского государственного университета (ФГБОУ ВО СПбГУ)
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. д. 7/9
8-(812)428-40-67, v.stolyarova@spbu.ru  Столярова В. Л.

Подпись сотрудника Санкт-Петербургского государственного университета Столяровой В.Л. удостоверяю 



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет (ФГБОУ ВО СПбГУ) 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. д. 7/9, 8-(812)328-96-44, spbu@spbu.ru