

ОТЗЫВ

официального оппонента Савватимского Александра Ивановича
на диссертацию Тикиной Ирины Владимировны «Термические свойства
жидкометаллического теплоносителя системы Bi-Pb-Sn-Cd» выполненную по
специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника на
соискание ученой степени кандидата технических наук.

1. Соответствие работы избранной специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Исходя из анализа тематики выполненных исследований, поставленных
и решенных автором задач, касающихся экспериментальных и теоретических
исследований теплофизических свойств в условиях фазовых превращений, а
также определения состава расплава в процессе его нагрева можно
заключить, что диссертация И.В. Тикиной в полной мере соответствует
специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

2. Актуальность темы диссертации

Изучение теплофизических свойств расплавов является обязательным
условием для обоснования их применимости в качестве теплоносителя.
Термодинамическое моделирование свойств расплава при различных
температурах и их физико-химическое поведение в различных условиях, как
штатных, так и аварийных, является важной составной частью комплекса
технологических исследований. Поэтому актуальность работы не вызывает
сомнений.

3. Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация Тикиной И.В. состоит из введения, четырех глав,
заключения и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 154
страницы, из них 124 страницы основного текста, 60 рисунков, 28 таблиц и 2
приложения на 30 листах. Список литературы содержит 120 наименований.
Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Во введении автор формулирует актуальность темы исследования,
степень ее разработанности, цель и задачи исследования, теоретическую и
практическую значимость полученных результатов, методологию и методы
исследования, положения, выносимые на защиту, а также степень
достоверности и апробации результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных
данных, посвященный степени исследования сплава системы Bi-Pb-Sn-Cd, а

также соединений: Pb-Bi, Cd-Bi, Sn-Bi, Cd-Sn, Sn-Pb-Bi, Cd-Pb и сложных оксидных соединений, содержащих Bi, Pb, Sn, Cd.

Во второй главе описана установка для проведения термического анализа и проведен термический анализ расплава системы Bi-Pb-Sn-Cd. Произведена обработка экспериментальных данных, а также исследована микроструктура полученных образцов методом микрорентгеноспектрального анализа.

В третьей главе описана методика термодинамического моделирования. Произведен расчет термодинамических свойств 29-ти металлических соединений и 23-х сложных оксидных соединений, содержащих в своем составе Bi, Pb, Sn, Cd.

В четвертой главе выполнено моделирование термических процессов, происходящих в расплаве системы Bi-Pb-Sn-Cd при давлениях $10^2 - 10^7$ Па в атмосфере аргона и воздуха и в интерметаллических соединениях. Произведены расчеты термодинамических характеристик системы «расплав (Bi-Pb-Sn-Cd) – пар» и интерметаллическое соединение – пар». Приведен пример инженерных расчетов для системы Bi-Pb-Sn-Cd при атмосферном давлении.

В заключении приведены основные выводы диссертационной работы с краткой характеристикой полученных результатов выполненных исследований.

4. Публикации и апробация материалов диссертационной работы

Следует отметить соответствие автореферата и диссертации и полноценность публикации материалов диссертации в 31 статье различного уровня, в том числе: 7 статей в изданиях рекомендованных ВАК, 5 из которых входят в международную базу данных Scopus и Web of Science. Основные результаты работы обсуждались на 10 международных и 6 Всероссийских конференциях.

5. Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Содержание диссертации и автореферата соответствует паспорту специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника по техническим наукам (п. 1 «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния» и п. 2 «Аналитические и численные

исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях»).

6. Методы исследования

В работе были использованы методы: термического анализа, электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM-5900 LV с приставкой электронно-зондового микроанализатора) и термодинамического моделирования (программный комплекс TERRA).

Напомним, что получены, в частности, *теплофизические свойства 23-х сложных оксидных соединений: $PbBi_{12}O_{19}$, $Pb_2Bi_6O_{11}$, $Pb_5Bi_8O_{17}$, $Pb_3Bi_2O_6$, Bi_2PbO_4 , Bi_4PbO_7 , $Bi_{12}PbO_{20}$, $Pb_7Bi_6O_{16}$, $PbBi_8O_{13}$, $Pb_2Bi_2O_5$, $PbSnO_3$, $PbSnO_4$, $Bi_{12}CdO_{19}$, Bi_4CdO_7 , $Cd_3Bi_{10}O_{18}$, Bi_2CdO_4 , $Bi_2Sn_2O_7$, $CdPbO_3$, Cd_2PbO_4 , $CdPb_2O_5$, $CdSnO_3$, Cd_2SnO_4 , $CdSnO_2$, которые рассчитаны ввиду их недостаточной изученности»* (стр.56).

Оппонент является исключительно экспериментатором. Однако, невозможно представить, как можно выполнить такие объемные эксперименты, чтобы получить свойства этих 23 соединений. Здесь начинаешь понимать, что в таких случаях есть основания применить расчетные методы. Тем более, что для отдельных соединений - возможно выполнить сравнительный эксперимент.

7. Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнений. При проведении экспериментальных исследований использовались апробированные методики (термический анализ; комплекс термодинамического моделирования TERRA; различные методы анализа состава и структуры материалов, математические пакеты статистической обработки данных). Ряд полученных данных хорошо согласуется с известными теоретическими и экспериментальными данными. Термодинамическое моделирование равновесного состава выполнено с помощью метода максимизации энтропии в программном комплексе TERRA, который основан на фундаментальных законах термодинамики и неоднократно верифицировался в литературе. Основные научные положения диссертационной работы базируются на использовании общепринятых теоретических подходах, современных математических методов и программных комплексов. Следует отметить, что в подобных работах критерием надежности исходных данных и достоверности методик моделирования очень часто является только косвенная верификация, т.е. совпадение расчетных и экспериментальных результатов об итоговых

свойствах систем и материалов – что с успехом продемонстрировано в настоящей работе.

Подчеркнем еще раз, что модельные расчеты в большинстве случаев показывают согласие с имеющимися экспериментальными данными (теплоемкость, энтальпия) стр. 49-52. Сопоставление расчетов и эксперимента – является «сильной стороной» данного исследования.

8. Научная новизна

1. Впервые определены теплофизические характеристики (энтальпия, энтропия) расплавленной системы Bi-Pb-Sn-Cd состоящей из бинарных и тройных металлических соединений в интервале температур 300-3000 К и давлений $10^2 - 10^7$ Па.

2. Рассчитаны теплофизические свойства бинарных и тройных соединений: PbSn, CdSn, SnBi, BiPb, Cd_3Bi_2 , Bi_2Sn_3 , Bi_5Pb_3 , Bi_7Pb_3 , Bi_7Pb , Pb_3Bi_4 , Pb_3Bi , $PbSn_3$, Sn_2Bi_4 , Sn_3Bi , Sn_4Bi_2 , Sn_5Bi , $Sn_{10}Bi_3$, $SnBi_5$, $Pb_2Bi_4Sn_4$, $Pb_2Bi_7Sn_4$, $Pb_3Bi_4Sn_4$, $Pb_3Bi_9Sn_4$, Pb_3BiSn_4 , $Pb_5Bi_4Sn_4$, $Pb_7Bi_4Sn_4$, $PbBi_2Sn_2$, $PbBi_4Sn_4$, $Pb_9Bi_4Sn_4$, $Pb_3Bi_4Sn_{15}$;

3. Проведено термодинамическое моделирование термического разложения бинарных и тройных соединений, указанных выше, в интервале температур 300-3000 К и давлений от 10^2 до 10^7 Па. в атмосфере Ar и воздуха;

4. Исследованы температурные зависимости равновесного состава и теплофизические характеристики расплава системы Bi-Pb-Sn-Cd в атмосфере Ar и воздуха в интервале температур 300-3000 К и давлений от 10^2 до 10^7 Па.

5. Исследованы температурные зависимости парциальных давлений компонентов паровой фазы, образующейся при равновесном нагревании над расплавом системы Bi-Pb-Sn-Cd, а также термическом разложении индивидуальных соединений в широком интервале температур и давлений в атмосфере Ar и воздуха.

9. Практическая значимость и использование результатов диссертационной работы

Расплав системы Bi-Pb-Sn-Cd рассматривается в работе в качестве *перспективного* теплоносителя, что вполне обосновано. В справочнике В.С.Чиркова «Теплофизические свойства материалов ядерной энергетики» в гл.7. сплав данной системы фигурирует как жидкометаллический теплоноситель.

Практическая направленность диссертации И.В. Тикиной заключается в проведенном комплексе теоретических и экспериментальных

исследований, посвященных определению состава расплава в конденсированной и паровой фазе при его нагреве, что позволяет рассчитать теплофизические свойства теплоносителя, необходимые для практического использования. В прошлом нештатное поведение реакторов с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем могло быть связано именно с недостаточной информацией о его свойствах.

Изучение состава расплава в процессе нагрева в атмосфере воздуха весьма важный раздел, так как позволяет определить состав оксидного слоя теплоносителя на случай за-проектной аварии. Анализ же возможности образования оксидов является важным в практическом отношении ввиду того, что компоненты расплава, растворяют металлы защитных поверхностей. Наиболее эффективным способом защиты оборудования от коррозионного воздействия ЖМТ является ингибирование поверхности за счет создания защитных оксидных пленок посредством управляемого окисления.

Заметим, что данное исследование представляется несколько более широким, чем обычные теплофизические исследования. Поскольку дополнительно рассматриваются физико-химические процессы при взаимодействии сложных соединений в рамках равновесных состояний.

10.Замечания по диссертационной работе

Анализ содержательного и убедительного материала рукописи, а также автореферата диссертации, дает основание для формулирования всего лишь коротких замечаний и рекомендаций:

10.1. На стр.4 использован термин «мгновенные» нейтроны. Следует проверить: насколько правильно в данном случае использован этот термин вместо термина «быстрые» нейтроны.

10.2. В разделе Научная новизна указано: *«впервые определены теплофизические характеристики ...»* Очевидно здесь же следует подчеркнуть, что кроме расчетных работ выполнен и эксперимент. В целом, рассматривается расчетная работа (до ~ 3000 K), которая проверяется экспериментом для более низких температур (~ 500 K).

10.3. Известно, что программный комплекс TERRA используется в разных областях его инженерного применения. Не подчеркнуто, чем он отличается от них в данном исследовании. Например: *«В программном комплексе TERRA*

предусмотрена возможность учета некоторых неидеальностей:..... ; учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами (стр.41). А сделано ли это в расчете автора?

10.4. Глава 2. Определен состав при разных температурах. По-видимому, сплав охлаждался (от определенной температуры), и затем анализировался уже в твердом состоянии (указано: «в структуре закристаллизованных образцов»). Охлаждение – это же не мгновенный процесс. В этой связи – неизвестно, как сказалось время охлаждения на «перераспределение» составляющих сплава!

10.5. В настоящее время находят успешное применение импульсные методы исследования теплофизических свойств тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, многокомпонентных металлических сплавов), как лазерным нагревом, так и нагревом импульсом тока (вплоть до 5000 К). При этом времена этих импульсов составляют от долей секунд (лазер) до миллионных долей секунды (ток). Есть ли варианты использовать программный комплекс TERRA при таких быстрых нагревах? Может быть так: возможно ли применение программного комплекса TERRA (в каком-то виде) совместно с импульсным нагревом. Достаточно узнать мнение автора диссертации.

10.6. Отсутствует выражение признательности руководителям или коллегам. Рецензенту представляется, что они также внесли свой вклад в успешную реализацию данной работы. Например: усовершенствование программного комплекса, создание рабочих ячеек, участие в эксперименте, совместные обсуждения и т.д. Достаточно это отметить в устном выступлении.

Сделанные краткие замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы И.В. Тикиной. Диссертантом выполнена масштабная работа, результаты которой имеют большой потенциал к практическому применению. Определяющая личная роль Тикиной И.В. в выполнении данного исследования – не вызывает сомнений.

11. Заключение

Основываясь на вышеизложенном, считаю, что диссертационная работа Тикиной И.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, обладающую научной новизной и практической значимостью.

В рассматриваемой диссертационной работе решена научная задача применения перспективных расчетно-экспериментальных методик для получения теплофизических свойств сложных соединений при высоких

температурах. Демонстрируемый автором исследования подход имеет существенное значение в развитии ряда отраслей в нашей стране (атомная энергетика, металловедение, химия высокотемпературных процессов).

Содержание диссертационной работы полностью соответствует поставленным задачам и подробно отражает последовательность их решения. Результаты диссертации достаточно полно отражены в приведенных публикациях.

Диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор, Тикина Ирина Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент – главный
научный сотрудник лаборатории
широкодиапазонных уравнений состояния
Объединенного института высоких температур
РАН, доктор технических наук по специальности
01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника,
старший научный сотрудник.



Савватимский
Александр
Иванович

Подпись Савватимского А.И. заверяю

Ученый секретарь ОИВТ РАН
Д.ф-м.н.



Амиров Р.Х.

Сведения:

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (www.iht.ru)

Юридический адрес: 125412, г. Москва, Ижорская ул., д.13. корп.2, ОИВТ РАН **Телефон:** 8 (495)362-57-73

Эл. адрес: savva@iht.mpei.ac.ru или savvatimskiy.alexander@gmail.com

Должность: главный научный сотрудник лаборатории широкодиапазонных уравнений состояния

Ф.И.О.: Савватимский Александр Иванович

«11»_сентября__ 2020 г.