

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента Ильина Константина Кузьмича на диссертационную работу Сыровой Веры Ивановны «Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых  $s^1$ -элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

### **Актуальность темы диссертации.**

Систематические исследования фазовых диаграмм многокомпонентных систем являются фундаментом современного материаловедения. Они позволяют разрабатывать физико-химические основы получения новых соединений и фаз с практически ценными свойствами. В частности, солевые расплавы находят широкое применение в качестве теплоносителей, расплавляемых электролитов химических источников тока, сред для электрохимической обработки металлов, растворителей неорганических веществ. Поэтому актуальность темы диссертационной работы, связанной с расчетом координат эвтектик и изучением фазовых равновесий в двух-, трех- и четырехкомпонентных солевых системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых  $s^1$ -элементов, не вызывает сомнений. Это исследование, а также выявление составов смесей компонентов с практически ценными свойствами, и явились предметом настоящей работы.

### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов.**

Новизна проведенных исследований заключается в теоретическом и экспериментальном обосновании прогнозирования фазового поведения изучаемых систем, составов и температур плавления эвтектических смесей, а также выявлении в системах химического взаимодействия компонентов и построении моделей древ фаз.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений.**

Достоверность полученных автором результатов обусловлена комплексным подходом к исследованию многокомпонентных конденсированных систем, основанным на сочетании теории графов, расчетных методов определения составов и температур эвтектик (метод Мартыновой-Сусорева, расчетно-экспериментальный метод) и современных методов исследования фазовых диаграмм (дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы). Результаты работы подвергались глубокому анализу и критическому сопоставлению расчетных данных с собственными экспериментальными данными. Такой подход обеспечил высокую степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, сделанных автором диссертации.

### **Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики.**

Научная значимость проведенных в диссертации исследований состоит в том, что основные результаты, заключения и выводы подтверждают и развивают далее учение Н.С. Курнакова о топологии фазовых диаграмм применительно к сложным трёх- и четырехкомпонентным солевым системам.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые исследованы фазовые равновесия, определены составы и температуры плавления эвтектик в ряде квазидвойных, трех- и четырехкомпонентных систем. Полученная информация может использоваться как справочный материал для пополнения баз данных. Смеси компонентов эвтектических составов тройной  $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CO}_3$  и четверной  $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  систем рекомендованы для возможного использования в качестве основы расплавляемых ХИТ или теплоаккумулирующих материалов.

### **Общая характеристика диссертационной работы.**

Диссертационная работа В.И. Сыровой построена по традиционной схеме: введение, четыре главы (обзор литературы, теоретическая часть, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключение, список литературы из 130-ти наименований и приложение. Диссертация изложена на 134-ти страницах, содержит 30 таблиц и 102 рисунка.

Работа хорошо оформлена, изложена достаточно ясно и последовательно. В диссертации приведено большое количество экспериментального материала по диаграммам плавкости четырех квазидвойных, восьми тройных и трех четверных систем на основе галогенидов, карбонатов и сульфатов лития, натрия и калия, что свидетельствует о ее фундаментальном характере.

Полученные автором результаты соответствуют поставленной цели, опубликованные работы находятся в полном соответствии с содержанием диссертации, содержание автореферата в целом соответствует содержанию диссертационной работы. Тема диссертации, поставленные цель и задачи исследования, использованные методы, полученные результаты и сформулированные положения. Заключение полностью соответствуют заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

### **По диссертационной работе имеются следующие замечания.**

1. Непонятно, что подразумевается под топологией ликвидусов в рядах систем – геометрическая форма линий и поверхностей ликвидусов, соответственно, в двойных и тройных системах?
2. Неясно, всегда ли соблюдается прямолинейная зависимость температур плавления эвтектик в рядах тройных систем от порядкового номера элемента в подгруппах таблицы Менделеева и от температур плавления эвтектик составляющих двойных систем? На рисунках 2.13-2.22 и 4.10-4.15 эти зависимости прямолинейны, а на рисунках 4.17 и 4.18 они представляют собой кривые.

3. Неудачно сформулирована четвертая задача, касающаяся «построения зависимости верхней и нижней границ диапазона температур плавления веществ и смесей (пропущено слово «эвтектических») с числом компонентов от одного до четырех в четырехкомпонентных системах...». Правильнее написать – построение зависимости ... от числа компонентов. Кстати, на соответствующих рисунках 4.19 и 4.20 не обозначена ось абсцисс, отвечающая числу компонентов. Непонятны и подписи к этим рисункам – «Изменение температуры плавления эвтектики четырехкомпонентной системы...»
4. Некорректно сформулирована подпись под рисунком 2.5 (с.37 диссертации). Правильнее написать «Схема расчета ( а не «расчет» ) содержания ( а не «состава» ) LiF и LiBr в трехкомпонентной эвтектике системы...»
5. В тексте диссертации и автореферата допущены терминологические огрехи. Изучают свойства не составов, а смесей (сплавов) компонентов определенного (например, эвтектического) состава. Неверно писать и говорить: «составы и температуры плавления ..., перитектической точки, минимума на моновариантной кривой» (с. 9 диссертации), «смесь состава минимума» ( вывод 5), «координаты составов» (вывод 2). В некоторых местах диссертации и автореферата имеются невыправленные опечатки.

Несмотря на отмеченные недостатки и замечания, диссертация Веры Ивановны Сыровой представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Труды автора хорошо известны научной общественности: они апробированы на 5-ти научных конференциях различного уровня, опубликованы в 3-х статьях в журнале из перечня ВАК и 5-ти тезисах докладов. Автор показал себя достаточно эрудированным исследователем в области физико-химического анализа многокомпонентных солевых систем и применения компьютерных программ для расчета составов и температур плавления эвтектических смесей. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для

прогнозирования фазового поведения сложных многокомпонентных солевых систем и выявления составов низкоплавких смесей, использующихся в химических источниках тока и теплоаккумулирующих устройствах.

Таким образом, по актуальности решаемых задач, научной новизне основных положений и выводов, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Сыровой Веры Ивановны «Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых  $s^1$ -элементов» удовлетворяет всем требованиям, установленным п. 9 – 11, 13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,

доктор химических наук, профессор

К.К. Ильин

ФИО: Ильин Константин Кузьмич

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», тел. +7(8452)516960, e-mail: [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru).

Должность: профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии СГУ.

Ученая степень, ученое звание: доктор химических наук, профессор, специальность 02.00.04 – Физическая химия.

Подпись	<i>К.К. Ильин</i>
Ученый секретарь	<i>[Signature]</i>
доцент	<i>[Signature]</i>
"14"	<i>11</i>