

Отзыв

официального оппонента Трифонова Константина Ивановича на диссертационную работу Сыровой Веры Ивановны «Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых S^1 -элементов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Многие современные производства довольно успешно в своей деятельности используют многокомпонентные солевые системы, которым присущи многообразие форм химического взаимодействия компонентов, многофазность, широкий температурный интервал применения их уникальных свойств.

Актуальность темы диссертации.

Галогениды щелочных металлов и их смеси с другими компонентами находят широкое применение в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов, электролитов для высокотемпературных ХИТ и топливных элементов, в процессах пирометаллургии редких металлов, при получении нанопорошков металлов и их соединений. Все это возможно при наличии достоверной базовой информации по фазовым равновесиям, которая позволяет существенно оптимизировать проведение технологических операций и исследований, осуществить прогноз фазовых равновесий в ранее неизученных системах на основе зависимости свойств систем от природы компонентов исследуемых солевых композиций. Поэтому актуальность теоретического и экспериментального изучения взаимодействия компонентов и их влияния на фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов S^1 -элементов, представленного в диссертации Сыровой В. И., не вызывает сомнений.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна работы определяется установлением зависимости температур плавления эвтектических составов квазибинарных и тройных систем в рядах из галогенидов, сульфатов и карбонатов S^1 -элементов от порядкового номера атома галогена и температуры плавления эвтектик ограничивающих двухкомпонентных систем. Это позволило спрогнозировать и рассчитать составы и температуры плавления эвтектик, определить тип фазовых диаграмм неизученных систем из рассмотренных рядов. Впервые проведенное экспериментальное изучение рассмотренных систем подтвердило правильность и обоснованность применения разработанных теоретических положений к исследованию солевых смесей.

Из наиболее значимых результатов работы можно выделить:

1. Впервые было произведено разбиение трехкомпонентных систем из галогенидов и сульфатов щелочных металлов с квазибинарными соединениями и построены древа фаз; проведен анализ топологии ликвидуса рядов трехкомпонентных систем, послуживший основой для прогноза топологии ликвидусов в неизученных системах в рассмотренных рядах.
2. Впервые экспериментально исследованы фазовые равновесия в четырех квазидвойных, восьми трехкомпонентных и трех четырехкомпонентных системах. Определены составы, температуры плавления во всех изученных системах, значения энтальпий плавления эвтектических составов в четырех солевых композициях, выделены и описаны в аналитической форме верхние и нижние границы температур плавления эвтектик в двух четырехкомпонентных системах.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность полученных экспериментальных и расчетных данных вызывает сомнений, т. к. на всех этапах исследования использовались надежные инструментальные методы ДТА и РФА, проверенные справочные данные. Полученный автором массив экспериментальных и расчетных данных квалифицированно обработан и проанализирован с позиций современных представлений о фазовых превращениях в многокомпонентных солевых системах и подтверждает правильность и возможность применения предложенного метода прогнозирования характеристик эвтектик бинарных и тройных солевых систем.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы новая оригинальная информация по фазовым равновесиям и характеристикам эвтектических составов впервые изученных многокомпонентных солевых систем (МКС) представляет ценный справочный материал и способствует развитию представлений о природе фазовых превращений. Использование методов прогнозирования на основе однотипности систем и принципа подобия рядов систем, составленных из элементов аналогов реализовало возможность определения температур плавления и состава эвтектик МКС с высокой степенью надежности, что особенно актуально для иодидных и ряда других систем, изучение которых связано с определенными трудностями. Следует отметить, что выявленные в процессе теоретических и экспериментальных исследований низкоплавкие эвтектические составы рекомендованы к практической реализации в качестве электролитов ХИТ, рабочих тел тепловых аккумуляторов и могут быть распространены на другие области применения подобных расплавленных композиций.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Сыровой В. И. изложена на 134 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц, 102 рисунка, список литературы из 130 наименований и приложения. Основные разделы работы представлены введением, содержат четыре главы, заключение, список литературы с приложениями.

В работе излагаются результаты теоретического и экспериментального изучения фазовых равновесий, составы и температуры плавления эвтектик бинарных, тройных и четверных солевых систем, составленных из галогенидов, сульфатов и карбонатов S1-элементов, с использованием зависимостей, полученных на основе однотипности и подобия рядов систем аналогов. Изложение представленного материала и уровень обсуждения результатов теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют о серьезной научной подготовке и эрудиции автора.

Содержание публикаций и автореферата отражают материал диссертации, который в полном объеме доведен до научной общественности.

Тема диссертации, цели и задачи исследования, полученные результаты, их обсуждение и сделанные выводы полностью отвечают заявленной специальности 02.00.04.-физическая химия.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:


1. Как осуществлялся контроль чистоты исходных веществ, учитывая гигроскопичность и склонность к гидролизу ряда солей?
2. Чем определялся выбор эталонного вещества при определении удельной энтальпии плавления кроме близости температур фазовых превращений (эталон $K_2Cr_2O_7$ и $CsCl$)? Учитывалось ли при этом желательность близости значений удельной теплоемкости эталона и исследуемого вещества?

3. Выражение 3.1 следует применять для расчета молярной энтальпии плавления эвтектических составов, т. е. вычислять теплоту фазового перехода одного и того же количества частиц, а не теплоту фазового превращения одной и той же единицы массы, т. к. количество частиц в одной и той же единице массы различных веществ существенно отличается.
4. На рис. 2.18-2.22 и 4.10, 4.13, 4.15, 4.18 изображены зависимости температурами плавления эвтектик в двух- и трехкомпонентных системах, где осями координат служат температуры плавления эвтектик соответствующих систем. Каким образом температура двойной эвтектики может определять температуру плавления тройной эвтектики? Что их связывает?
5. Непонятно, с какой целью в работе используется представление результатов исследований в К и С°. Так в таблицах 2.3-2.4 и 4.3-4.4 результаты изучения систем приведены в К и С° одновременно, а на рисунках 2.13-2.22, 4.2-4.7 к этим таблицам используется температура в С°. То же самое можно сказать и про теоретические расчеты температур эвтектических составов и их представление в рисунках, сопровождающих эти расчеты.

Сделанные замечания не снижают ценности интересной диссертационной работы, в которой реализуются все преимущества сочетания теоретических расчетов и экспериментального изучения, приложенных к исследованию свойств многокомпонентных солевых систем и направленных на внедрение в практику физико-химических исследований наиболее рациональных и эффективных приемов изучения этих сложных объектов.

По объему теоретических и экспериментальных исследований, их актуальности, научной новизне, профессиональному уровню обсуждения результатов и практической значимости диссертация Сыровой В. И. удовлетворяет всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Сырова Вера Ивановна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
(02.00.04 – физическая химия),
профессор кафедры «Безопасность
жизнедеятельности, экологии и химии»
ФГБОУ ВО «КГТА им. В.А. Дегтярева»


31.10.2019

Трифонов Константин Иванович

601911, ул. Маяковского, д.19, г. Ковров,
Владимирская область.
тел.: (49232) 5-66-58; e-mail: kitkgt@mail.ru


Подпись Трифонова К.И. заверяю

Начальник управления кадров





Пустовалова Н.Г.