

ОТЗЫВ

официального оппонента Гаркушина Ивана Кирилловича на диссертационную работу Вердиевой Заиры Надинбеговной «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ, СУЛЬФАТОВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «Физическая химия»

Актуальность темы диссертации

Взаимодействие солей в расплавах связано с протеканием ряда сложных и многообразных процессов. Для решения различных технологических задач, а также для разработки новых функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами на основе сочетания различного числа компонентов необходимо знание процессов, протекающих в расплавах солевых систем. Это невозможно без построения Т-х диаграмм многокомпонентных систем (МКС). Построение Т-х диаграмм оптимально выбранных разрезов позволяет исследовать солевые системы с минимумом избыточной информации. Таким образом, фазовые диаграммы многокомпонентных систем являются основой современного материаловедения, в частности, для синтеза теплоаккумулирующих материалов. Поэтому тема, выполненная диссертантом, своевременна и актуальна.

Солевые системы, включающие фториды, хлориды, сульфаты лития, натрия, калия, кальция и бария, недостаточно изучены. Расплавы на их основе обладают широким спектром свойств: широким температурным интервалом применения, термической устойчивостью, нетоксичностью, высокими значениями удельных энтальпий плавления. Выбор оптимальных составов смесей на основе указанных компонентов возможен только при корректном и тщательном анализе результатов, полученных при исследовании. Это исследование с целью выявления

составов низкоплавких энергоёмких смесей для их практического применения послужили предметом настоящей работы.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Новизна диссертационной работы заключается в теоретическом прогнозировании, расчете, моделировании и планировании эксперимента в предложенных автором системах и экспериментальном подтверждении теоретических и расчетных данных. К числу наиболее существенных результатов диссертации следует отнести:

1. Разбиение диаграмм составов систем $\text{Li, K, Ca, Ba} \parallel \text{F}$ и $\text{Li, Na, K, Ca, Ba} \parallel \text{F}$ на симплексы, формирование древ фаз, древ кристаллизаций.

2. Получены впервые данные по фазовым равновесиям двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных систем: $(\text{LiF})_2\text{--Na}_3\text{FSO}_4$; $(\text{LiF})_2\text{--}(\text{NaF})_2\text{--}(\text{KCl})_2$; $(\text{LiF})_2\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$; $(\text{LiF})_2\text{--}(\text{NaCl})_2\text{--Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{Li, Na, Mg, Sr} \parallel \text{F}$; $\text{Li, K, Ca, Ba} \parallel \text{F}$; $\text{Li, Na, K, Ca, Ba} \parallel \text{F}$.

3. Определены величины энтальпий плавления 11 эвтектических составов трехкомпонентных систем пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba} \parallel \text{F}$, а также эвтектик систем $\text{Li} \parallel \text{F, CO}_3, \text{SO}_4$, $\text{Li, Na, K} \parallel \text{F, Cl}$; $\text{Li, Na} \parallel \text{F, Cl, SO}_4$

Личный вклад Вердиевой З.Н. заключается в планировании экспериментальных исследований, обработке теоретических положений и систематизации результатов диссертационной работы.

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

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертационной работе, обусловлена применением комплексного подхода к изучению

многокомпонентных солевых систем, основанном на сочетании теоретического, расчетного, проекционно-термографического и экспериментальных методов (дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа) исследования. Результаты работы подвергались теоретическому анализу и сопоставлению с литературными данными.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость проведенного исследования состоит в том, что основные выводы и заключения развивают физико-химический анализ в применении к сложным трех-, четырех- и пятикомпонентным солевым системам.

Выявлены содержание компонентов в сплавах эвтектических составов и значения энтальпий плавления в двух, трех-, четырех- и пятикомпонентной системах. Данные расчётных и экспериментальных методов определения составов и температур плавления эвтектик согласуются между собой. Низкоплавкие энергоёмкие эвтектические составы могут быть рекомендованы к использованию в качестве теплоносителей, теплонакопителей в устройствах, аккумулирующих тепловую энергию. Кроме того, они могут найти применение как электролиты химических источников тока, как флюсы при электросварке цветных металлов. Результаты исследований представляют интерес в качестве справочного материала.

Замечания по диссертационной работе в целом:

1. При обозначении класса систем по Радищеву В.П. желательно указать не атомы, а ионы, например, вместо $\text{Li,Na,K,Ca,Ba}\|\text{F}$ желательно обозначить как $\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{Ca}^{2+},\text{Ba}^{2+}\|\text{F}^-$.

2. В диссертации приведены условные обозначения щелочных металлов (ЩМ), и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с расшифровкой, а в автореферате нет расшифровки.
3. Необходимо методом РФА или ДТА подтвердить симплекс $\text{NaF-KCaF}_3\text{-LiBaF}_3$.
4. На рис. 2.9, с. 52 диссертации, в вершинах некоторых симплексов указаны фазы α и α_1 вместо солей.
5. В п. 10 (с. 37 диссертации) вместо $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}$ должно быть $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{F}_2$. Аналогичное описка в п. 2 заключения – вместо «Li,K,Ca,Ba||» нужно написать Li,K,Ca,Ba||F.
6. В п. 3 и 4 заключения автореферата и диссертации имеется повтор «... использование результатов исследований как справочный материал».
7. Имеется ряд стилистических погрешностей: с. 55 диссертации, с. 23 диссертации, с. 82; Рис. 4.3 «Схема кристаллизации в системе», а не «Схема кристаллизации системы»; в п. 4 заключения вместо «... патента на изобретение №» должно быть «патента на изобретение по заявке № ...», с. 37 диссертации в системе LiF-NaF α фаза – это граничный твердый раствор на основе NaF, а не LiF.

Общая характеристика диссертационной работы

Однако, несмотря на отмеченные недостатки и замечания, представленная диссертационная работа З.Н. Вердиевой представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, связанную с разработкой теплоаккумулирующих составов и электролитов для химических источников тока.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли достаточную апробацию на 14 научно-технических конференциях различного уровня и опубликованы в 21 научных трудах соискателя,

включая 5 статей в журналах перечня ВАК, получено 4 патента РФ на изобретения, 12 тезисах конференции.

Автор показал себя эрудированным исследователем в области физико-химического анализа многокомпонентных систем. Полученные диссертантом научные результаты имеют большое значение для прогнозирования фазовых равновесий и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

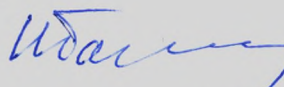
Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным и предъявляемым к кандидатской диссертации Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), в ней решена актуальная физико-химическая задача, имеющая важное значение для оптимизации поиска энергоемких составов на основе тройных и многокомпонентных солевых систем, а ее автор Заира Надинбеговна Вердиева заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент:

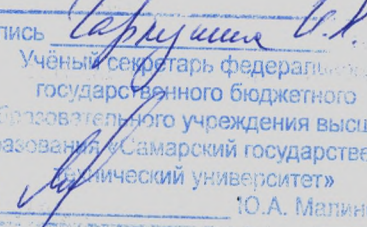
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей и
неорганической химии ФГБОУ ВО
«Самарский государственный
технический университет»

Адрес: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, тел. 8(846) 2784477
e-mail: baschem@samgtu.ru

14.03.2019

 И.К. Гаркушин



Подпись  И.О. Малиновская
Учёный секретарь федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»
И.О. Малиновская