

ОТЗЫВ

официального оппонента Ильина Константина Кузьмича на диссертационную работу Милова Сергея Николаевича «Моделирование фазовых диаграмм некоторых конденсированных трех- и четырехкомпонентных систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации.

Моделирование фазовых равновесий и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах имеет большое значение для развития теории и практики физико-химического анализа. Поэтому актуальность выбранной диссертантом темы, связанной с моделированием и экспериментальным изучением фазовых диаграмм некоторых тройных, четверных взаимных и невзаимных солевых систем, включающих молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов, а также тройных водно-солевых систем, не вызывает сомнений. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов и их растворы в расплавах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое практическое применение. Выбор оптимальных составов сплавов с практически ценными свойствами возможен только на основе теоретического и экспериментального анализа фазовых равновесий в указанных трех- и четырехкомпонентных системах. Этим вопросам и посвящено данное исследование.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов.

Новизна проведенных автором исследований заключается в теоретическом и экспериментальном обосновании прогнозирования фазового поведения изучаемых тройных, четверных взаимных и невзаимных солевых систем с участием молибдатов и вольфрамов некоторых щелочных и

щелочноземельных металлов, а также водно-солевых систем. Наряду с традиционным геометрическим моделированием фазовых диаграмм исследуемых систем впервые проведено компьютерное 3D моделирование фазовых равновесий в ряде тройных и четверных систем с одновременным присутствием молибдатов и вольфраматов.

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 геометрического и компьютерного 3D моделирования фазовых диаграмм, современных методов их изучения (дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы) и описании химического взаимодействия в системах конверсионным методом и методом ионного баланса. Результаты работы подвергались глубокому анализу и критическому сравнению расчетных данных с собственными экспериментальными и литературными 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 проведенного исследования состоит в том, что основные результаты, заключения и выводы диссертации развивают учение Н.С. Курнакова о топологии фазовых диаграмм применительно к сложным трёх- и четырехкомпонентным солевым системам. Предложена методика прогнозирования фазовых комплексов в рядах тройных и четверных взаимных систем с одновременным участием молибдатов и вольфраматов лития, натрия, калия и кальция, стронция, бария. Информация по

геометрическому и компьютерному 3D моделированию фазовых равновесий систем может служить основой для планирования эксперимента.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые исследованы фазовые равновесия, определены составы и температуры плавления эвтектических смесей систем. Эти результаты могут быть использованы для пополнения баз данных. Выявленные составы низкоплавких смесей в ряде систем могут быть использованы для электрохимического получения молибдена, вольфрама и молибден-вольфрамовых сплавов, а также для выращивания монокристаллов $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ из расплавов. Низкоплавкие смеси эвтектического состава водно-солевых систем могут применяться в качестве жидких антигололедных реагентов, а эвтектическая смесь компонентов тройной системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может использоваться в качестве низкотемпературного теплоносителя.

Общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа С.Н. Милова построена по традиционной схеме: введение, четыре главы (обзор литературы, теоретическая часть, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключение и список литературы из 220-ти наименований. Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 28 таблиц и 65 рисунков.

Работа хорошо оформлена, изложена достаточно ясно и последовательно. В диссертации приведено большое количество экспериментального материала по диаграммам плавкости тройных и четверных солевых систем на основе галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, а также по диаграммам растворимости тройных водно-солевых систем, 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 теоретические и экспериментальные методы, полученные результаты и сформулированные положения заключения полностью соответствуют заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. Неудачно сформулирована цель работы (с.6). «Моделирование и экспериментальное исследование фазовых диаграмм...» не может быть целью работы, поскольку любое теоретическое исследование проводится с какой-то целью – разработать..., выявить..., установить... и т.д.
2. Осталось непонятным, зачем автор включил в диссертацию результаты изучения трех тройных водно-солевых систем, не содержащих молибдаты и вольфраматы (раздел 3.14,с.105). Ведь практически вся диссертационная работа посвящена моделированию и экспериментальному исследованию диаграмм плавкости различных тройных и четверных систем с этими солями.
3. На рис.2.2 (с.29) изображены схематические фазовые диаграммы тройных систем с наличием областей расслаивания, как написано «одной (а) и двумя (б,в,г)». На самом деле на всех четырех диаграммах имеются два бинарных расслоения в составляющих двойных системах АХ-ВХ и ВХ-СХ, а в тройной системе в зависимости от температуры они могут образовать две области расслоения кусочного типа (рис.2.2,б,в) или полосообразную область расслоения без экстремумов (рис.2.2, а) и с экстремумом (рис.2.2,г) на линиях растворимости.
4. Замечания к подрисуночным подписям.
 - а) Ряд рисунков (2.8-2.10, 2.37) подписан как «Эскиз моделей...». Вероятно, правильнее подписать так: «Схематическое изображение моделей...».

б) В ряде случаев рисунки подписаны неадекватно изображенному на них. Например, «Изотермические сечения...» (рис.2.24) или «Политермический разрез...» (рис.4.2, 4.3), а на рисунках изображены поля фазовых состояний. Значит это «Фазовая диаграмма изотермического сечения...» или «Т-х диаграмма разреза...».

5. В тексте диссертации и автореферата допущены терминологические огрехи. Изучают свойства не составов, а смесей (сплавов) компонентов определенного состава (например, эвтектического). Правильно писать: выявление составов низкоплавких смесей, а не «низкоплавких составов» (с.6). Неверно писать – «температуры перевальных точек», «температуры ликвидуса» (вывод 5, с.129), «прогноз кристаллизующихся фаз» (с.7). Непонятна фраза – «Установить закономерности формирования моделей ликвидусов...»(с.6).
6. Замечания по оформлению диссертации. Каждую главу диссертации принято начинать с нового листа, а гл.1 (с.10) и гл.4 (с.111) не соответствуют этому правилу. Также с нового листа не начат и «Список литературы», к тому же в оглавлении неправильно обозначена соответствующая страница (с.128, а надо с.130). Во введении к диссертации и автореферате неверно указано число страниц в диссертации – 153, а их 154.

Несмотря на отмеченные недостатки и замечания, диссертация Сергея Николаевича Милова представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Труды автора хорошо известны научной общественности: они апробированы на 7-ми научных конференциях, опубликованы в монографии, 7-ми статьях в журналах из перечня ВАК и 9-ти тезисах и материалах докладов. Автор показал себя эрудированным исследователем в области физико-химического анализа многокомпонентных систем, геометрического и компьютерного 3D моделирования их фазовых диаграмм. Научные результаты, полученные

диссертантом, имеют существенное значение для прогнозирования фазового поведения сложных многокомпонентных солевых систем и выявления оптимальных составов смесей компонентов, обладающих практически ценными свойствами.

Таким образом, по актуальности решаемых задач, научной новизне основных положений и выводов, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Милова Сергея Николаевича «Моделирование фазовых диаграмм некоторых конденсированных трех- и четырехкомпонентных систем» 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 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.

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

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

