

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», доктор географических наук, профес-



С. В. Пьянков

2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» о диссертационной работе Милова Сергея Николаевича «Моделирование фазовых диаграмм некоторых конденсированных трёх- и четырёхкомпонентных систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов имеют широкую область оптической прозрачности, что позволяет получать излучение в ближнем и среднем ИК диапазоне спектра, необходимое для применения, например, в лазерных приборах. Кристаллы молибдата стронция наиболее технологичные и имеют близкие к рекордным значения характеристики эффекта вынужденного комбинационного рассеивания (ВКР). Как ВКР-активные среды в приборах для лазерного зондирования, локации, дальномерах и т.д. интерес представляют монокристаллы твердых растворов $M\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ (M – Ca, Sr, Ba).

Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов растворяются в традиционных растворителях – расплавах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для установления составов перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях в системах с участием указанных компонентов. Первым этапом при изучении многокомпонентных конденсированных систем является моделирование фа-

зовых диаграмм и химического взаимодействия в них.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университет № 4.5534.2017/8.9; НИР № 503/17).

Основные научные результаты, их новизна, научная и практическая значимость

В диссертационной работе впервые представлены результаты теоретического и экспериментального изучения фазовых равновесий в 17 системах различной мерности. К наиболее существенным результатам диссертации, имеющим научную новизну, следует отнести:

- результаты моделирования систем, включающих молибдаты и вольфраматы ряда s^1 - и s^2 - элементов, геометрическим методом и с помощью графической системы КОМПАС-3D;

- экспериментально (методами ДТА и РФА) подтвержденный прогноз состава кристаллизующихся фаз и состав фазового комплекса системы Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} ;

- описание химического взаимодействия в тройных взаимных Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, ЭO_4^{2-} ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) и четырехкомпонентной взаимной Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$, Cl^- , WO_4^{2-} системах; результаты взаимодействия порошков нестабильных веществ взаимных систем при программированном нагреве.

- 3D модели фазовых комплексов систем $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$, WO_4^{2-} , на основе которых построены политермические и изотермические разрезы.

Практическую значимость имеют результаты исследования химического взаимодействия и фазовых равновесий в системах Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, WO_4^{2-} и Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , а также температуры плавления и состав эвтектик в системах Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, WO_4^{2-} , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Диссертантом предложена методика прогнозирования фазовых комплексов в рядах тройных и четырехкомпонентных взаимных систем с одновременным участием молибдатов и вольфраматов лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария. Полученные геометрические модели могут быть использованы при планировании эксперимента. Экспериментальные данные по элементам ограничения и внутренним разрезам систем, содержащих молибдаты и вольфраматы, можно применять в графической системе КОМПАС-3D для моделирования систем. Низкоплавкие смеси в системах Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$,

WO_4^{2-} и Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} могут быть основой для электрохимического получения молибдена, вольфрама, молибден-вольфрамовых сплавов и выращивания монокристаллов $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ из расплавов. Эвтектика системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при соответствующих добавках может быть использована как жидкий антигололедный реагент или низкотемпературный теплоноситель. Эвтектика системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ может быть использована как жидкое азотное удобрение и как антигололедный реагент. Эвтектика системы $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ также может быть использована как антигололедный реагент. Данные по фазовым равновесиям могут быть использованы для пополнения баз данных.

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

Обоснованность выводов по работе и достоверность полученных результатов подтверждена комплексным подходом к исследованию систем, заключающимся в использовании широкого круга физико-химических методов анализа. Экспериментальные исследования проведены на сертифицированном и поверенном оборудовании ЦКП СамГТУ (установка для ДТА, дифрактометры ДРОН-2 и ДРОН-3, оборудования фирмы NETZSCH). При моделировании систем использован геометрический метод и графическая система КОМПАС-3D. Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных данных по температурам плавления и составам эвтектических сплавов показал хорошую сходимость результатов и подтвердил обоснованность сделанных выводов.

Результаты научных исследований известны научной общественности. Они были доложены на пяти научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней. Основное содержание диссертации отражено в 7 научных статьях, опубликованных в журналах из перечня ВАК, 9 тезисах и материалах докладов и одной монографии.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа включает введение, заключение, четыре главы: обзор литературы, теоретическая часть, экспериментальная часть, обсуждение результатов и список литературы. Работа изложена на 153 страницах, включая 28 таблиц и 65 рисунков. Список цитируемой литературы включает 220 источников.

Работа производит хорошее впечатление. Автором выполнен большой

объем теоретических и экспериментальных исследований на высоком научном уровне. Изложение материала позволяет получить полное впечатление о научной новизне и практической значимости результатов, методах и особенностях исследования. Результаты и выводы соответствуют цели и задачам работы. Содержание автореферата в полной мере соответствует диссертации. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физико-химического анализа многокомпонентных систем и фазовых равновесий. Тема диссертации, цели и задачи исследования, основные результаты и сформулированные выводы соответствуют п. 2 паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия - экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

Рекомендации по возможности использования результатов в конкретных научно-исследовательских организациях и вузах

Материалы диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию при проведении научных исследований по фазовым равновесиям многокомпонентных систем в следующих организациях: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН», ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», ФГБУН Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Существенных замечаний, затрагивающих основные положения и сформулированные выводы, по работе нет. В тоже время необходимо дать пояснение по следующим вопросам:

1. Возможно ли моделирование с помощью графической системы КОМПАС-3D фазовых равновесий в четырехкомпонентных простых и взаимных системах?

2. В работе рассмотрена методика моделирования фазовых равновесий

в трех- и четырехкомпонентных системах на основе рядов однотипных соединений. Применима ли данная методика к рядам систем большей мерности?

3. Данные по фазовым равновесиям, в том числе и при отрицательных температурах, в системах $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ имеются в справочной литературе. В диссертации надо было привести обзор имеющихся данных и сравнить с полученными результатами.

Заключение

Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, посвященную изучению фазовых равновесий в многокомпонентных системах, а также поиску закономерностей изменения топологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных и четырехкомпонентных взаимных и невзаимных систем.

Диссертационная работа «Моделирование фазовых диаграмм некоторых конденсированных трёх- и четырёхкомпонентных систем» удовлетворяет всем требованиям, установленным и предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-11,13,14 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). Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физико-химического анализа многокомпонентных систем и фазовых равновесий, а ее автор Сергей Николаевич Милов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.


Отзыв подготовили доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии, химической технологии и техноферной безопасности химического факультета ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» Мазунин Сергей Александрович и главный научный сотрудник Естественнонаучного института ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» доктор химических наук, профессор Кудряшова Ольга Станиславовна.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности химического факультета ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», протокол заседания №2 от 2 ноября 2020 г

Профессор кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной
безопасности химического факультета
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет»
д.х.н., (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор

 С.А. Мазунин

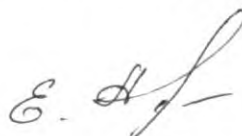
Главный научный сотрудник Естественнонаучного
института ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
д.х.н. (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор

 О.С. Кудряшова

Почтовый адрес: 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, тел.: +7 (342) 239-62-17
Электронная почта: info@psu.ru

Подписи д.х.н. проф. Мазунина С.А. и д.х.н. проф. Кудряшовой О.С. заверяю:

Секретарь Ученого совета ЦРНИУ

 Е.П. Антропова

