

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Трофимова Евгения Алексеевича

«Термодинамический анализ фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих металлические расплавы»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы диссертации

Известно, что состояние и свойства перерабатываемого продукта на том или ином этапе технологического процесса с достаточным приближением вполне корректно могут быть описаны диаграммами состояния различных типов. Создание своеобразного комплекса диаграмм состояния систем на основе цветных металлов представляет собой сложную научную задачу и к настоящему времени практически не решенную.

Накоплен значительный объем материала по термодинамике взаимодействия расплавов различных металлов с неметаллическими фазами. Построены диаграммы состояния металлических компонентов для цветной металлургии.

Один из перспективных подходов к термодинамическому анализу систем «жидкий металл – сопряженные сложные фазы» базируются на расчете координат поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ). Это особые диаграммы состояния многокомпонентных систем, позволяющие привести микроизменения в составе металла в соответствие с качественными изменениями в составе равновесных сложных фаз. Информация о координатах ПРКМ принципиально позволяет решать многочисленные задачи, связанные с разработкой и оптимизацией разнообразных технологических процессов.

Поэтому решаемая в диссертации проблема термодинамического анализа фазовых равновесий в многокомпонентных системах позволила автору разработать вполне адекватную реальности методику описания сложных многокомпонентных и многофазовых превращений, характерных для цветной металлургии.

Сформулированная цель работы достигалась путем решения ряда задач, среди которых выделим следующие:

- обобщение и систематизация информации по термодинамике реакций взаимодействия компонентов различных металлических расплавов с образованием сопряженных с ними фаз;
- разработка и развитие методов расчета основных термодинамических параметров взаимодействия «металлический расплав – сопряженные сложные фазы»;
- подбор и оптимизация значений термодинамических характеристик процессов взаимодействия в системах «металлический расплав – сопряженные сложные фазы»;
- разработка диаграмм состояния жидких металлов, равновесных с образующимися сопряженными фазами; развитие приемов визуализации результатов расчета;
- разработка методик экспериментальной проверки результатов расчета в исследуемых системах с учетом особенностей каждой системы;
- термодинамический анализ ряда технологических процессов, связанных с существованием металлических расплавов, при помощи построенных диаграмм.

Отметим, что поставленные цель и задачи работы были достигнуты и во многом решены.

Давая общую техническую характеристику работу, отметим, что диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, заключения, списка литературы (559 работ отечественных и зарубежных авторов), 4 приложений, содержит 364 страницы текста (в том числе 271 рисунок и 31 таблицу)

Достоверность и обоснованность выводов

Общие выводы в работе изложены в 14 пунктах. Они достоверны, основываются на результатах теоретических и экспериментальных исследований автора работы и литературных данных и не вызывают сомнений.

Согласование и исследования систем проводились на математических моделях и натуральных образцах. При выполнении данной работы использовались современные экспериментальные химические, физико-химические и физические методы исследования. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре общего назначения ДРОН-3М и

многофункциональном дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker. Микрофотографии сделаны на оптическом инвертированном микроскопе серии IM 7200 фирмы «METL TECHNO CO., LTD» (Япония) и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6460 LV, оснащенном спектрометром энергетической дисперсии фирмы «Oxford Instruments» для проведения качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Просвечивающую высокоразрешающую электронную микроскопию (ПЭМ) образцов в виде фольги, приготовленных по стандартной методике, проводили на микроскопе JEOL JEM-2100.

Химический анализ проводился при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивносвязанной плазмой OPTIMA 2100 DV (PERKIN ELMER, США). Определение температур плавления вторичных фаз меди проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C фирмы NETZSCH и на дериватографе Q-1500D.

Достоверность полученных диссидентом результатов исследований подтверждена воспроизводимостью результатов экспериментов, статистической значимостью параметров и адекватностью математических моделей, согласованностью с данными других исследователей.

Научная новизна заключается:

- в новых алгоритмах и методиках расчета, а также новых методах визуализации результатов расчета термодинамических характеристик систем «металлический расплав – сопряженные сложные фазы»;
- в новых взаимосогласующихся наборах скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах «многокомпонентный металлический расплав – сопряженные сложные фазы»;
- в построенных расчетным путем диаграммах состояния оксидных, хлоридных, фторидных, металлических систем и систем металл – кислород;
- в построенных расчетным путем ПРКМ систем на основе меди, алюминия, кобальта, никеля, свинца, олова, висмута;
- в новых экспериментальных данных о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряженных фаз.

Практическая ценность и возможность использования результатов исследований

Практическую ценность представляют впервые построенные ПРКМ для анализа разнообразных технологических процессов: различных вариантов пирометаллургического реагентного рафинирования и раскисления цветных металлов, а также легирования металлов с целью получения сплавов, включая сплавы, упрочненные неметаллическими частицами.

Результаты проведенного обширного электронно-микроскопического исследования включений неметаллических и интерметаллических фаз, образующихся в металлических расплавах при различных условиях, могут служить справочным материалом для дальнейших металлографических исследований различных сплавов на основе цветных металлов.

Полученные результаты диссертации носят также фундаментальный характер и могут быть использованы в качестве справочного материала.

Оценка содержания диссертации

Во введении показана актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, его научная новизна и практическая значимость. Представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена методологии термодинамического моделирования процессов, протекающих в системах «жидкий металл – сопряженные сложные фазы». Показана связь ПРКМ с диаграммами состояния других более распространенных типов. Показана корректность и целесообразность использования метода анализа высокотемпературных систем посредством построения ПКМ.

Во второй главе на примере системы Cu – Ni – O описана методика построения ПКМ. Критически важными в процессе расчета являются:

- термохимические данные образования индивидуальных соединений, присутствующих в исследуемых системах;
- диаграммы состояния металлических и неметаллических систем;
- данные об активностях компонентов фаз переменного состава;
- информация о константах равновесия химических реакций между компонентами с образованием сложных веществ;

- отбор и оптимизация модельных параметров термодинамических моделей, используемых для описания термодинамических характеристик фаз переменного состава.

Впервые для достаточно широкого интервала химических составов и температур расчетным путем построена ПРКМ системы Cu – Ni – O. Предложены диаграммы относительного изменения масс фаз и индивидуальных веществ в системе, которые дополняют и иллюстрируют ПРКМ.

С участием автора получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряженных фаз для систем Cu – Ni – O. Исследованы химические составы, форма и размеры включений. Определены составы металла рядом с найденными включениями.

Третья глава посвящена термодинамическому моделированию ПРКМ и экспериментальным исследованиям ряда систем на основе меди, которые разделены на несколько групп:

- с участием элементов, образующих тугоплавкие оксиды (Ni, Fe, Co, Zn, Sn);
- с участием элементов, образующих легкоплавкие и легкоиспаряющиеся оксиды (Pb, As, Sb, Bi);
- с участием элементов с большим сродством к кислороду (Si, Ca, Mg, Al);
- с участием элементов, которые могут образовывать газообразные продукты взаимодействия (S, P).

С использованием ПРКМ проанализированы разнообразные технологические процессы, в частности, огневое (пиromеталлургическое) рафинирование черновой меди, второй этап конвертирования медного штейна, раскисление меди и медных сплавов, процесс выплавки медных сплавов (латуней, бронз), процесс получения внутреннеокисленных дисперсионноупрочненных композиционных материалов.

В четвертой главе построены ПКМ систем на основе кобальта и никеля. Выполнены экспериментальные исследования результатов процесса образования включений в системах Ni – R – O (где R – Cr, Fe, Mn, Nb, Pb, Bi, S, Sb, Sn, Ti, W) и системах Ni – РЗМ – O в условиях существования металлического расплава. По результатам термодинамического

моделирования и экспериментов разработаны технологические решения, направленные на совершенствование процесса выплавки никелевых сплавов.

В пятой главе проанализированы особенности поведения систем на основе расплавов алюминия, экспериментально исследованы составы образующихся сопряженных сложных фаз.

В шестой главе построены ПРКМ систем на основе свинца, висмута и олова; проанализировано реагентное рафинирование свинца от меди, цинка, сурьмы, золота, и серебра; висмута от серебра; олова от сурьмы.

В разделе «Заключение» обобщены результаты термодинамического анализа и экспериментальные данные, полученные в работе. Следует отметить, что автору удалось достигнуть цели и решить задачи, которые были декларированы во вступительной части работы.

Замечания по содержанию диссертации

1. «Особое» внимание автора к правилу фаз Гиббса (стр. 28 – 31) носит во многом «ученический» характер и не выходит за рамки учебного пособия (см., например: Моисеев Г. К., Вяткин Г. П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах: учеб. пособие. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.)
2. Вряд ли Cu_2O_3 (стр. 42) следует относить к разряду «необычных»: его образование однозначно доказано при снятии поляризационных кривых на меди в сильнощелочных средах (см. Шарлай Е. В. Особенности электрохимического поведения системы медь – раствор гидроксида калия в области температур 295...320 К: дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Шарлай. – Челябинск: ЮУрГУ, 2008. – 119 с.).
3. В ходе поиска максимально простой и адекватной экспериментальным данным термодинамической модели системы $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ (стр. 42 – 45) следовало бы рассмотреть обобщенную модель «регулярных» растворов (см. Тюрин А. Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов // Металлы. – 1993, №2, с. 48 – 56).
4. Автор неправомерно принимает фазу переменного состава – вюстит (W) (стр. 105 – 110) за стехиометрическое соединение FeO .
5. При построении ПРКМ систем $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{O}$ и $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ диссертант не учитывает возможность растворения CuFe_2O_4 в Fe_3O_4 .

6. Алюминат магния, имеющий область нестехиометрии порядка 20 масс.% (рис. 5.1) в расчетах ПРКМ принят как стехиометрическое соединение $MgAl_2O_4$.

7. Система $AlF_3 - NaF$ (рис. 5.15) включает в себя ряд устойчивых химических соединений, поэтому свойства её фторидных расплавов не соответствуют приближению теории совершенных ионных растворов (модели М. И. Темкина).

8. Формулы для активностей компонентов в двух- и трехкомпонентных системах (с. 288) при переходе от регулярных к субрегулярным растворам некорректны. Так для бинарных систем там должно быть:

$$a_i = x_i \cdot \exp(x_j^2/RT \cdot Q_{ij}) - \text{регулярное приближение};$$

$$a_i = x_i \cdot \exp\{x_j^2/RT[2x_i \cdot q_{ij} + (1 - 2x_i) \cdot q_{ji}]\} - \text{субрегулярное приближение}$$

(см. Тюрин А. Г. Моделирование термодинамических свойств растворов: учеб. пособие. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 1997. – 74 с.)

Однако отмеченные недостатки, часто дискуссионные, не снижают общей положительной оценки работы.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в печати

Основные материалы диссертации опубликованы в 127 печатных работах, в том числе в 54 статьях из перечня ВАК. Получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ. В соавторстве с диссидентом подготовлена монография «Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, сопряженных с расплавами цветных металлов».

Соответствие содержания автореферата положениям диссертации

Публикации и автореферат правильно отражают содержание диссертации. Однако, при таком изобилии материала в работе не понятна необходимость «ужимания» автореферата до 30 страниц вместо 40.

Заключение

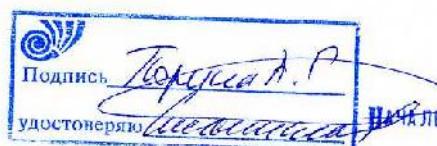
Диссертационная работа Трофимова Евгения Алексеевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой существенно расширен круг возможностей термодинамического исследования систем

«металлический расплав – сопряженные сложные фазы» методом построения диаграмм состояния (ПРКМ) в части увеличения числа объектов такого исследования, в части упрощения, автоматизации и стандартизации процесса расчета, в частности увеличения наглядности представления результатов расчетов.

Можно заключить, что диссертация Трофимова Евгения Алексеевича «Термодинамический анализ фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих металлические расплавы» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
заведующий кафедрой аналитической
и физической химии ФГБОУ ВПО
«Челябинский государственный университет»

 А. Г. Тюрина



Мальцев С.Е.

14.05.2016



ФИО: Тюрин Александр Георгиевич

Почтовый адрес: 454136, г. Челябинск, ул. Русакова, д. 5, кв. 150

Телефон: (351) 799-70-69

e-mail: [tag@csu.ru](mailto>tag@csu.ru)