

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Институт металлургии
Уральского Отделения РАН



т.н. Е.Н. Ссливанов

2504 2014 г.

О Т З Ы В

ведущей организации 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"

1. Актуальность избранной темы.

Несмотря на важность информации по термодинамике гетерогенных химических реакций в расплавах цветных металлов, попытки полноценной систематизации значительного объема накопленной информации о такого рода взаимодействиях предпринимаются только в последние годы. При этом авторы работ, посвященных исследованию этой области, часто ограничиваются расчётом равновесных концентраций элементов в жидком металле, находящемся в равновесии с одной равновесной неметаллической фазой. Такая методика не позволяет в полной мере учитывать взаимное влияние сложного химического состава взаимодействующих фаз на природу образующихся продуктов взаимодействия.

В связи с этим весьма актуальной представляется задача разработки и использования системы термодинамического анализа процессов с участием жидкого металла, которая бы позволяла полно и термодинамически корректно описывать явления, протекающие в ходе процессов взаимодействия металлических расплавов сложного состава и равновесных сложных (неметаллических и интерметаллических) фаз, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Одним из перспективных подходов к термодинамическому анализу систем "жидкий металл – сопряжённые сложные фазы" является подход, базирующийся на расчёте координат поверхностей растворимости компонентов в металле – особых многокомпонентных диаграмм состояния, позволяющих привести микроизменения в составе металла в соответствие с качественными изменениями в составе равновесных сложных фаз. Информация о координатах таких диаграмм позволяет решать различные задачи, связанные с разработкой и оптимизацией целых классов технологических процессов.

Расширение области применения данной методики для систем на основе расплавов разнообразных по свойствам металлов актуально и требует решения сложных задач, относящихся к совершенствованию методик расчёта термодинамических характеристик исследуемых систем, к пополнению параметрической базы таких расчётов, методам и формам представления результатов расчётов, использованию результатов расчётов для анализа разнообразных технологических процессов, а также к методам экспериментальной проверки результатов расчёта.

2. Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства.

Результаты работы представляют как теоретический, так и практический интерес и могут быть полезны при формулировании рекомендаций по оптимизации технологических процессов, связанных с гетерогенным взаимодействием компонентов металлического расплава. К таким процессам относятся различные варианты пирометаллургического реагентного рафинирования различных цветных металлов, а также легирование металлов с целью получения сплавов, включая сплавы, упрочнённые неметаллическими частицами. В связи с этим с основными результатами работы следует ознакомить следующие организации, ведущие исследования и разработки в области высокотемпературной химии цветных металлов: Институт металлургии и материаловедения РАН, Московский государственный институт стали и сплавов, Санкт-Петербургский государственный технический университет, химический факультет МГУ.

Связь проведённых исследований с магистральными направлениями современной науки подтверждается поддержкой работы со стороны грантодателей (проект АБЦП РИП № 2.1.2/375, ГК № П1540 и П2448, гранты РФФИ № 04-03-32081-а, 07-08-00365-а, 07-08-12092-офи, 10-03-96061-р_урал_а, 11-08-12046-офи-м-2011, 13-08-00545-а и 13-03-00534-а).

3. Новизна исследования и полученных результатов и выводов.

В диссертации впервые предложены новые алгоритмы и методики расчёта, а также новые методы визуализации результатов расчёта термодинамических характеристик систем “металлический расплав – сопряжённые сложные фазы” и построения на основе таких расчётов особой разновидности диаграмм состояния – поверхностей растворимости компонентов в металле. Были предложены новые внутренние непротиворечивые наборы скорректированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в системах “металлический расплав (на основе цветных металлов) – сопряжённые сложные фазы”.

Расчётным путём построены элементы диаграмм состояния неметаллических систем – $\text{Cu}_2\text{O}-\text{R}_n\text{O}_m$ (где R_nO_m – NiO , SnO_2 , ZnO , CoO , FeO , Fe_2O_3 , PbO , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3), $\text{Cu}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{PbO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{PbO}-\text{ZnO}$, $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$, AlCl_3-KCl , $\text{AlCl}_3-\text{MgCl}_2$, AlF_3-NaF , $\text{NiO}-\text{CaO}$, $\text{NiO}-\text{SiO}_2$, а также металлических систем – $\text{Cu}-\text{Ni}$, $\text{Sn}-\text{Al}$, $\text{Sn}-\text{Sb}$, $\text{Al}-\text{Sb}$ и систем $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Ni}-\text{NiO}$.

Расчётным путём построены диаграммы систем на основе меди – $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (где R – Ni , Sn , Zn , Co , Fe , Pb , As , Sb , Bi , Si , Al , Ca , Mg , S , P), $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{P}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{P}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$; систем на основе алюминия – $\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{K}-\text{O}$, $\text{Al}-\text{Me}-\text{Cl}$ (где Me – Na , Mg , K), $\text{Al}-\text{Na}-\text{F}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{F}$, $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Na}-\text{F}$; систем на основе кобальта – $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{Al}-\text{O}$, $\text{Co}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$; систем на основе никеля – $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{Ca}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{Al}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{Ca}-\text{C}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{Al}-\text{C}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$; систем на основе свинца – $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{Zn}$, $\text{Pb}-\text{Au}-\text{Zn}$, $\text{Pb}-\text{Cu}-\text{S}$, $\text{Pb}-\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Pb}-\text{Sb}-\text{O}$; системы на основе олова – $\text{Sn}-\text{Al}-\text{Sb}$; системы на основе висмута – $\text{Bi}-\text{Ag}-\text{Zn}$.

Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряжённых фаз для систем $\text{Cu}-\text{R}-\text{O}$ (где R – Ni , Sn , Zn , Co , Fe , Pb , Sb , Bi , Si , Mg , Al , S , P), $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{R}-\text{O}$ (где R – Cr , Fe , Mn , Nb , Pb , Bi , S , Sb , Sn , Ti , W), $\text{Ni}-\text{R}-\text{Bi}$ (где R – Pr , Er , Dy , Nd), $\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$, $\text{Pb}-\text{Ag}-\text{Zn}$, $\text{Pb}-\text{Cu}-\text{S}$, $\text{Pb}-\text{Zn}-\text{O}$, $\text{Pb}-\text{Sb}-\text{O}$, $\text{Sn}-\text{Al}-\text{Sb}$, $\text{Bi}-\text{Ag}-\text{Zn}$, $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{S}$, $\text{Bi}-\text{Cu}-\text{S}$, $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{Sn}-\text{O}$.

Посредством построенных диаграмм проанализирован ряд разнообразных технологических процессов, связанных с нахождением сложных металлических расплавов в равновесии с различными конденсированными фазами и газом, к которым относятся, в частности, различные варианты пирометаллургического реагентного рафинирования и раскисления цветных металлов, а также легирование металлов с целью получения сплавов, включая сплавы, упрочнённые неметаллическими частицами.

4. Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что предложенные алгоритмы, наборы термодинамических параметров, диаграммы состояния многокомпонентных систем позволяют проводить полноценный анализ сложных фазовых равновесий, реализующихся в важных с точки зрения совершенствования различных технологических процессов системах. Такой анализ позволяет обоснованно подходить к выбору режимов различных технологических процессов. Построенные диаграммы позволяют оценить влияние ряда термодинамических факторов на природу окислительных и восстановительных процессов в расплавах на основе различных металлов.

Помимо этого предложенные методы визуализации результатов термодинамических расчётов обеспечивают наглядность их восприятия, а, следовательно, представляют дидактическую ценность и могут быть использованы в сфере образования и переподготовки специалистов.

Необходимо отметить и практическую ценность, которую представляют конкретные примеры приложения результатов проведённых работ к решению технологических задач, относящихся к сферам рафинирования цветных металлов, их раскисления, легирования, получения металло-керамических композиционных материалов и т.п.

Полученные автором результаты проведённого электронно-микроскопического исследования включений неметаллических и интерметаллических фаз, образующихся в составе металлических расплавов, могут быть полезны для дальнейших металлографических исследований различных сплавов на основе цветных металлов.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, представленных в диссертации, не вызывает сомнений и подтверждается грамотным использованием современных методов математического моделирования, методов химической термодинамики, методов экспериментального исследования высокотемпературных металлических систем. Помимо этого достоверность полученных результатов подтверждается представленными в работе результатами экспериментов, а также апробацией основных результатов на научных и научно-технических конференциях.

6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.

Текст диссертации включает в себя введение, 6 глав, выводы, список литературы и 4 приложения.

Введение отражает актуальность проведённой работы, её научную новизну и практическую значимость.

В первой главе метод анализа гетерогенных химических реакций с участием компонентов металлических расплавов посредством построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) проанализирован в контексте исследований термодинамических особенностей высокотемпературных процессов металлургии с учётом современного уровня развития методик термодинамического моделирования. По итогам проделанного анализа автор сформулировал цель работы и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

Во второй главе в рамках описания результатов термодинамического анализа системы Cu–Ni–O представлена методика построения ПРKM. На примере этой системы продемонстрирован разработанный алгоритм расчёта координат диаграмм.

Третья глава посвящена описанию результатов термодинамического анализа и экспериментальных исследований ряда систем на основе меди.

Четвёртая глава посвящена исследованию систем на основе кобальта и никеля. Представлены результаты термодинамического моделирования, экспериментальных исследований, а также технологические решения, направленные на совершенствование процесса выплавки никелевых сплавов.

В пятой главе проанализированы особенности систем на основе расплавов алюминия. В частности, ряда систем, включающих оксидные, хлоридные и фторидные фазы.

Шестая глава посвящена анализу особенностей систем на основе свинца, висмута и олова – тяжёлых легкоплавких металлов, в расплавах которых могут образовываться твёрдые интерметаллиды. В главе представлены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах изученных систем с образованием сопряжённых фаз.

Работа является законченным исследованием. Выводы по главам и в целом по работе обоснованы. Текст диссертации обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

К числу замечаний по работе следует отнести следующие:

1. На рисунке 3.2.2 а (страница 116) отсутствует обозначение области I.
2. Часть подписи к рисунку 2.15 (страница 54) " $3 - a_i = x_i$ " допускает двоякое толкование.
3. В тексте недостаточно внимания уделено прикладному использованию результатов работы. Составы исследованных систем не всегда совпадают с параметрами реальных металлургических систем.
4. Полезно было бы провести эксперименты в заводских условиях с определением составов шлака и неметаллических включений в металлических расплавах.
5. При экспериментальном исследовании состава неметаллических фаз, находящихся в контакте с металлом следовало бы шире использовать метод рентгеноструктурного анализа, поскольку рентгеноспектральный анализ не всегда позволяет делать уверенные выводы о составе вещества.
6. Полезно было бы разработать специальный программный комплекс, позволяющий рассчитывать диаграммы ПРКМ.

7. Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Содержание автореферата в полной мере отражает структуру, научные результаты и выводы диссертации. Текст автореферата и диссертации оформлен грамотно, с хорошим стилем и в соответствии с требованиями. Специальные термины используются по существу и соответствуют назначению.

8. Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати.

Основные результаты работы докладывались на научных всероссийских и международных конференциях. Содержание диссертации полностью отражено в 127 научных публикациях, в том числе в 54 изданиях, рекомендованных ВАК.

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертационная работа Е. А. Трофимова представляет собой законченную научную квалификационную работу, в которой значительное развитие получила методика термодинамического анализа систем на основе металлических расплавов сложного состава. Тематика и содержание диссертационной работы соответствует специальности 02.00.04 – "Физическая химия".

Совокупность разработанных теоретических положений можно квалифицировать в соответствии с п.9 "Положения о присуждении ученых степеней" как научное достижение, имеющее большое научное значение для дальнейшего развития представлений о природе окислительно-восстановительных процессов в системах с участием металлических расплавов сложного состава.

Выводы и рекомендации работы достаточно обоснованы, а основные ее результаты опубликованы в открытой печати. В целом работа отвечает квалификационным требованиям,

предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Трофимов Евгений Алексеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – "Физическая химия".

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на расширенном семинаре лаборатории физической химии металлургических расплавов, аналитической химии, пирометаллургии цветных металлов, электротермии восстановительных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения РАН 22 апреля 2014 г., протокол № 4.

Отзыв рассмотрен на заседании Ученого Совета ИМЕТ УрО РАН
25 апреля 2014 г., протокол № 5.

Председатель научного семинара,
главный научный сотрудник
д.т.н., профессор



С.А. Истомин

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101;
Тел: +7(343)2678931;
факс: +7(343)2679186;
E-mail: istomin@imet.mplik.ru
<http://www.imet-uran.ru>