

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

ТРОФИМОВА Евгения Алексеевича

"Термодинамический анализ фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих металлические расплавы",

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – "Физическая химия".

Актуальность избранной темы.

В области работ, посвящённых развитию и приложениям теоретических и экспериментальных методов изучения равновесий между жидким металлом и сопряжёнными с ним фазами, отчетливо ощущается недостаток исследований обобщающего характера. Детального анализа термодинамики фазовых равновесий в системах «неметаллические фазы – жидкий металл» для большинства металлов до настоящего времени вообще не проводилось. Между тем, значение такого рода исследований для совершенствования пирометаллургических технологий, связанных с проблемами рафинирования цветных металлов, их раскислению и легированию, а также получению металллокерамических композиционных материалов, трудно переоценить. Поэтому автор рассматриваемой работы, поставивший целью с единых позиций современной химической термодинамики систематизировать разнородную информацию о фазовых равновесиях между жидким металлом и сопряжёнными фазами, решал важнейшую проблему, актуальность которой в фундаментальном и прикладном отношениях не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, достоверность и новизна полученных результатов исследования, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, полученных в диссертации, определяется корректным использованием современных методов химической термодинамики высокотемпературных процессов математического моделирования и экспериментального исследования систем с металлическими расплавами. Достоверность полученных результатов подтверждается апробацией основных результатов на конференциях и семинарах, а также обосновывается многочисленными научными публикациями.

Новизна полученных результатов связана с тем, что впервые с единых позиций современной химической термодинамики систематизирована достаточно разнородная информация о фазовых равновесиях, реализующихся между жидким металлом и сопряжёнными с металлом фазами. При этом значительное развитие получила методика термодинамического анализа таких систем; создана база данных для проведения необходимых расчётов, впервые подробно изучен комплекс диаграмм состояний сложных систем на основе равновесий между жидкими металлами и сопряжёнными фазами.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты работы (в частности, впервые построенные диаграммы) позволяют оценить влияние термодинамических факторов на природу окислительных и восстановительных процессов в расплавах на основе различных металлов. Разработанные диссертантом алгоритмы с наборами термодинамических параметров для реальных диаграмм состояний многокомпонентных систем позволили реализовать полноценный анализ сложных фазовых равновесий в важнейших технологических процессах. Предложенные методы визуализации результатов термодинамических расчётов обеспечивают наглядность их восприятия, а, следовательно, представляют определенную дидактическую ценность при использовании в сфере образования и переподготовки

специалистов. Результаты проведённого автором электронно-микроскопического исследования включений в металлических расплавах могут служить справочным материалом для тестовых металлографических исследований различных сплавов на основе цветных металлов.

Таким образом, полученные результаты представляют как теоретический, так и практический интерес и могут быть полезны при формулировании рекомендаций по оптимизации технологических процессов, связанных с гетерогенными взаимодействиями компонентов металлических расплавов. К таким процессам относятся различные варианты пирометаллургического реагентного рафинирования различных цветных металлов, а также легирование металлов с целью получения сплавов, включая композиты, упрочнённые неметаллическими частицами. Поэтому примеры приложений результатов проведённых работ к решению технологических задач, относящихся к рафинированию цветных металлов, их раскислению, легированию, получению металло-керамических композиционных материалов, безусловно, представляют практическую ценность.

Оценка содержания диссертации и её завершенности.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и 4-х приложений.

Во введении отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость.

В первой главе метод анализа гетерогенных химических реакций с участием компонентов металлических расплавов посредством построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) рассмотрен в контексте исследований термодинамических особенностей пирометаллургических процессов цветной металлургии с учётом современного уровня развития методов и приёмов термодинамического моделирования. Убедительно показана связь ПРKM с диаграммами состояния других более распространённых типов. Продемонстрирована корректность и целесообразность использования метода анализа высокотемпературных систем посредством построения ПРKM. Показано, что расширение области применения данного метода требует решения сложных задач, относящихся к совершенствованию методик расчёта термодинамических характеристик исследуемых систем, к пополнению параметрической базы для таких расчётов, к методам и формам представления результатов расчётов, к их использованию для анализа технологических процессов и экспериментальной проверки.

Проведённый анализ позволил автору сформулировать цель работы и очертить круг конкретных задач, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

Во второй главе приведены результаты термодинамического анализа системы Cu–Ni–O, представлена методика построения ПРKM. На примере данной системы продемонстрирован разработанный алгоритм расчёта координат ПРKM, опирающийся на основные закономерности химической термодинамики растворов и многофазных систем. В рамках анализа системы Cu–Ni–O исследованы возможности применения различных модельных теорий для описания термодинамических характеристик металлических и неметаллических расплавов. В процессе проведённого диссертантом анализа обобщён и критически проанализирован большой объём разнородной информации. И, хотя сам метод ПРKM разработан ранее Г.Г.Михайловым (см.[5,6]), автор, используя собственные подходы, удачно сформулировал принцип с участием самосогласованного набора оптимизированных значений термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие в этой и других системах.

Соискателем предложена методика применения программного пакета MathCAD для расчётов ПРKM. Созданы в этой системе стандартные блоки расчёта различных элементов ПРKM (границ областей фазовых равновесий, точек невариантных равновесий, изотерм и изобар). Комбинирование созданных блоков позволяет в короткие сроки составлять файл (проект) для расчёта ПРKM необходимой исследователю системы.

Третья глава посвящена результатам термодинамического анализа и экспериментальных исследований ряда систем на основе меди. При этом показана

рациональность их применения для анализа технологических процессов, связанных с установлением составов сложных металлических расплавов в равновесии с различными конденсированными фазами и газом. В числе рассматриваемых процессов имели место: пирометаллургическое рафинирование черновой меди, второй этап конвертирования медного штейна, раскисление меди и медных сплавов, выплавка медных сплавов, процесс получения внутренне окисленных дисперсно-упрочнённых композиционных материалов системы Cu–Al–O.

В четвёртой главе рассчитаны координаты диаграмм состояния двойных оксидных систем NiO–CaO и NiO–SiO₂, а также расчётным путём построены ПРКМ систем на основе кобальта – Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O, Co–Si–C–O в области температур 1500–1600 °С, а на основе никеля при 1500–1800 °С. Здесь же приведены результаты экспериментального исследования процесса образования включений в системах Ni–R–O (здесь R – Cr, Fe, Mn, Nb, Pb, Bi, S, Sb, Sn, Ti, W) и Ni–R–Bi (здесь R – Pr, Er, Dy, Nd) в условиях существования металлического расплава. Данные по термодинамическому моделированию и экспериментальным исследованиям никельсодержащих расплавов использованы автором в ходе анализа большого объёма лабораторных и промышленных экспериментов с целью совершенствования методик выплавки и термообработки жаропрочных и жаростойких сплавов на основе никеля. Сформулированные при этом технологические решения направлены на совершенствование процесса выплавки никелевых сплавов.

В пятой главе проанализированы особенности систем на основе расплавов алюминия – представителя группы относительно легкоплавких лёгких металлов с высокой химической активностью. Обобщён, критически проанализирован и систематизирован большой объём экспериментальных данных по термодинамике реакций взаимодействия в системах “жидкий алюминий – сопряжённые сложные фазы”. Впервые для достаточно широкого интервала составов и температур расчётным путём построены ПРКМ систем на основе алюминия с рядом элементов: Mg, Na, K, а также O, Cl, F. Предложены методики экспериментального исследования составов сложных фаз, образующихся в ходе взаимодействия компонентов металлических расплавов на основе алюминия.

Шестая глава посвящена особенностям систем на основе свинца, висмута и олова – представителей группы тяжёлых легкоплавких металлов, в расплавах которых возможно образование твёрдых интерметаллидов (к этой группе относятся также индий, кадмий, ртуть). В диссертационной работе приведены и описаны ПРКМ систем на основе свинца (Pb–Ag–Zn, Pb–Au–Zn, Pb–Cu–S, Pb–Zn–O, Pb–Sb–O), висмута (Bi–Ag–Zn) и олова (Sn–Al–Sb). Здесь же представлены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия в металлических расплавах с образованием сопряжённых фаз для изученных систем.

В целом рассматриваемая работа является законченным исследованием на тему обобщающей термодинамики гетерогенных процессов с участием компонентов металлических расплавов и сопряжённых сложных фаз. Выводы по главам и в целом по работе логичны и вполне обоснованы. Грамотно оформленный в монографическом стиле текст диссертации обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и подтверждает присутствие существенного личного вклада автора диссертации в науку.

Замечания и вопросы по диссертационной работе в целом.

1. Системы уравнений для расчёта диаграмм состояния (глава 2 и др.) содержат логарифмические зависимости. При этом в работе отсутствуют данные о заданной точности процедур численного решения систем уравнений, несмотря на то, что такого рода величины могут существенно повлиять на достоверность полученных результатов.

2. Прикладное использование результатов работы очевидно, тем не менее в работе недостает целенаправленных результатов по составам исследованных систем для

использования их в обозначенных автором технологических процессах в интересах цветной металлургии.

3. Поскольку исследуемые автором системы по своему определению не исключают атмосферу воздуха, то рассмотрение нитридных составляющих в рассмотренных системах было бы уместно.

4. Оставлено без внимания влияние образующихся частиц в гетерогенных расплавах на характер и состояние многокомпонентных систем на основе металлических расплавов.

5. Поскольку каждая глава диссертационной работы заканчивается развернутыми выводами, то заключение, выполненное также в форме пространных выводов, на мой взгляд, представляется излишне подробным.

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

Сделанные замечания носят частный или рекомендательный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не умаляют научной и практической ценности представленной к защите диссертации. Она является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на высоком профессиональном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы обоснованы. Выносимые на защиту положения получены автором лично и прошли апробацию на 36 научных и научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня, а также достаточно подробно опубликованы в научных трудах соискателя.

Автореферат полностью отражает грамотно оформленное содержание диссертации и приложений.

Считаю, что представленная на рассмотрение работа «Термодинамический анализ равновесий в многокомпонентных системах, включающих металлические расплавы» выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, является законченной, отвечающей требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК, Минобрнауки РФ к докторским диссертациям. Ее автор, ТРОФИМОВ Евгений Алексеевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
лаборатории химии соединений редкоземельных элементов
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,



Бамбуров Виталий Григорьевич

7.05.2014

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, д. 91, ФГБОУ
Институт химии твердого тела УрО РАН.

Телефон: (343)374-59-52.

Адрес электронной почты: bam@ihim.uran.ru.

Подпись В.Г.Бамбурова, достоверно
учебный секретарь ИХТ УрО РАН
доктор химических наук



Т.А. Денисова