

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Хубаевой М. В. на тему: «Фазовые равновесия в системах из вольфраматов, молибдатов, карбонатов, метаборатов и хлоридов натрия и калия», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. «неорганическая химия»

Диссертационная работа **Хубаевой М. В.** представляет собой фундаментальное исследование характера взаимодействия вольфраматов, молибдатов, карбонатов, метаборатов и хлоридов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентных системах.

Объектами исследования данной работы являются трех- и четырехкомпонентные системы из вольфраматов, молибдатов, карбонатов, метаборатов и хлоридов щелочных металлов, для выявления условий химического и электрохимического выделения из расплавленных электролитов металлического молибдена и вольфрама, карбидов молибдена и вольфрама, боридов и оксидных вольфрамовых бронз.

Карбиды, бориды вольфрама и молибдена активно применяются в технике для изготовления инструментов, требующих высокой твердости и коррозионной стойкости, а также для износостойкой наплавки деталей, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания с умеренными ударными нагрузками. Эти материалы находят применение в изготовлении различных резцов, абразивных дисков, свёрл, фрез, долот для бурения и другого режущего инструмента. Марка твёрдого сплава, известная как «победит», на 90% состоит из карбида вольфрама.

Оксидные вольфрамовые бронзы служат для покрытия некоторых металлических деталей, используют для получения высококачественных типографских красок, обладают хорошей электропроводностью, инертны к воздействию кислот и щелочей. Поэтому они перспективны для изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, как ката-

лизаторы в органическом синтезе, материалы для полупроводниковых диодов и датчиков давления.

Несмотря на большие достижения данного направления в целом, ряд задач остаются нерешенными, в частности, еще не до конца изучен характер взаимодействия вольфраматов, молибдатов, метаборатов, карбонатов и галогенидов щелочных металлов в трех- и четырехкомпонентных системах. Не до конца выявлены также оптимальные условия химического и электрохимического синтеза оксидных вольфрамовых.

Автором предпринята попытка дополнить данные о фазовых диаграммах трех- и четырехкомпонентных систем на основе вольфраматов, молибдатов, метаборатов, карбонатов и галогенидов щелочных металлов с целью выявления оптимальных условий синтеза оксидных вольфрамовых бронз.

Таким образом, актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений.

Диссертация изложена на 196 страницах машинописного текста, включает 64 таблицы, 110 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитированной литературы из 80 наименований.

Во введении автор обосновывает актуальность выбранной темы диссертационной работы, формирует цели и задачи исследования, кратко описывает объекты исследования и показывает научную новизну полученных результатов и их практическую значимость.

Автор достаточно корректно использует известные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Автором изучены и критически анализируются известные достижения и теоретические положения других авторов.

В первой главе при составлении аналитического обзора публикаций отечественных и зарубежных исследователей диссертант должное внимание уделил изложению современного состояния исследований в области физико-химического анализа многокомпонентных оксидных солевых систем. Особое внимание уделяется исследованию характера взаимодействия вольфраматов,

молибдатов, метаборатов, карбонатов и галогенидов щелочных металлов в многокомпонентных системах, экспериментальным и теоретическим методам изучения фазовых диаграмм.

Рассмотрены кислотно-основные свойства ионных расплавов с точки зрения Лукса и Флуда.

Во второй главе представлены результаты собственных исследований по аппроксимации фазовых равновесных состояний и расчету координат тройных и четверных неинвариантных точек 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{MoO}_4\text{- K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - KCl}$ систем аналитическими уравнениями второго порядка с использованием лицензионной программы «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0.

В третьей главе описаны методы исследования фазовых диаграмм: дифференциальный термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ (РФА). Представлены результаты исследований фазовых равновесных состояний трехкомпонентных $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{- Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3$, $\text{KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{- K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{WO}_4$, $\text{KBO}_2\text{ - K}_2\text{MoO}_4\text{- K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - KCl}$, $\text{NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - KCl}$, $\text{NaCl - Na}_2\text{CO}_3\text{ - KCl}$, Na , $\text{K // BO}_2, \text{WO}_4, \text{Na}$, $\text{K // BO}_2, \text{MoO}_4, \text{Na}$, $\text{K // BO}_2, \text{CO}_3, \text{Na}$, $\text{K // BO}_2, \text{Cl}$ и четырехкомпонентных $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{MoO}_4\text{ - K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{MoO}_4\text{- Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - KCl}$ систем дифференциальным термическим анализом (ДТА) и РФА.

Показано, что расчетные данные по координатам невариантных точек удовлетворительно согласуются с экспериментальными, полученными ДТА и РФА.

В четвертой главе представлены результаты исследований по синтезу оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем. Показана методика проведения химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз: в исходный образец эвтектического состава вводили порошки металлического вольфрама и оксида вольфрама (VI) в расчете на процентное содержание вольфрамата натрия в соответствии с уравнением реакции:



Приведены результаты химического синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем.

Оксидно-вольфрамовые бронзы синтезированы в расплавах эвтектического состава ε_2 системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$. При температуре 560° получены золотисто-желтые бронзы: $\text{Na}_{0,69}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,72}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,78}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,76}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,80}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,83}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,73}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,77}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,79}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,82}\text{WO}_3$ с выходом 96%.

Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированы в расплавах образцов эвтектического состава ε_1 системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$. При температуре 580° получены фиолетовые бронзы: $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,49}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,44}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,54}\text{WO}_3$, NaWO_3 , $\text{Na}_{0,39}\text{WO}_3$, NaWO_3 , $\text{Na}_{0,54}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,55}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,60}\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_3$ с выходом 95%.

Таким образом, достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований.

В процессе получения образцов автором исследованы некоторые технологические аспекты синтеза, а именно влияние кислотности расплава на процесс формирования оксидных вольфрамовых бронз.

Соответственно **научную новизну** представляет совокупность впервые полученных результатов, а именно:

1. Расчетно-экспериментальным методом и методом дифференциального термического анализа изучены фазовые диаграммы 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных $NaCl-NaBO_2-Na_2CO_3-Na_2WO_4$, $NaCl-NaBO_2-Na_2CO_3-Na_2MoO_4$, $KCl-KBO_2-K_2CO_3-K_2WO_4$, $KCl-KBO_2-K_2CO_3-K_2MoO_4$, $KCl-KBO_2-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $NaCl-NaBO_2-Na_2CO_3-KCl$ систем.

2. Получены аналитические модели фазовых равновесных состояний 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных систем.

3. В 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных системах выявлены координаты тройных и четверных эвтектик и определены их удельные теплоты плавления.

4. Показана возможность химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов изученных трех- и четырехкомпонентных систем. В четырехкомпонентных системах осуществлен химический синтез оксидных вольфрамовых бронз различных составов.

Несомненна **практическая значимость** результатов, полученных в диссертационном исследовании. В этой части проведена большая и кропотливая работа по исследованию фазовых диаграмм МКС.

Полученные данные по координатам тройных и четверных эвтектик могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии, оптимальной технологии химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов оксидно-солевых систем, оптимальной технологии синтеза металлического молибдена и вольфрама, их карбидов и боридов из расплавленных сред.

Синтезированные бронзы могут быть использованы для получения высококачественных типографских красок, для изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, как катализаторы в органическом синтезе.

Анализ полученных в работе результатов даёт основания для нескольких замечаний:

1. В главе 1 приводится теоретический обзор, а § 1.2 называется «Методы изучения МКС», но в нем упомянут только один расчетно-экспериментальный метод.
2. В работе следовало бы более содержательно изложить инструментальные методы (§3.1, 4.1.), включив также РФА.
3. Все рисунки выполнены от руки, при современных технических возможностях можно было представить компьютерный вариант рисунков и схем.
4. Выводы по главам и заключение можно было расширить, включив конкретные результаты теоретических и экспериментальных исследований автора, в том числе по качественному и количественному составу систем и их НВТ, по температурным режимам.
5. Обсуждение результатов по главе 4, т.е. по синтезу бронз можно было расширить. Следовало бы в §4.1. привести общую таблицу эвтектических составов, перспективных для синтеза бронз с обоснованием выбора.
6. В работе даны сведения об исходных веществах, однако отсутствуют подробные сведения о методиках получения данных прекурсоров и проверки полноты их синтеза.
7. В работе присутствует небольшое число пунктуационных ошибок. Отмеченные недостатки и погрешности имеют частный характер и малозначимы на фоне несомненных достоинств диссертации.

В целом диссертация Хубаевой М.В. представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной теме, отвечающее выбранной специальности 02.00.01. «неорганическая химия», и оценивается нами как исследование, результаты которого имеют несомненную научную и практическую ценность. Представленные материалы достаточно полно отражены в

публикациях и автореферате, апробированы на конференциях различного уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. Диссертационное исследование Хубаевой М. В. на тему: «Фазовые равновесия в системах из вольфраматов, молибдатов, карбонатов, метаборатов и хлоридов натрия и калия» удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013г. №842, а её автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
профессор кафедры химии,
директор НИИ общей и неорганической химии
ФГБОУ ВПО

«Дагестанский государственный
педагогический университет»



Гасаналиев А.М.



Гасаналиева А.М.

Нач. отд. кадров ДГУ
" 13 " 11 20 15 г.