

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе и  
развитию молодежных программ  
Южного федерального университета

В.А. Кирик

03 ноября 2015 года

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»  
на диссертационную работу Хубаевой Медины Висаевны  
**«Фазовые равновесия в системах из вольфраматов, молибдатов,  
карбонатов, метаборатов и хлоридов натрия и калия»**, представленную на  
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
**02.00.01 – неорганическая химия**

Рецензируемая диссертационная работа посвящена исследованию в области  
тройных, тройных взаимных и четверных солевых систем на основе  
вольфраматов, молибдатов, карбонатов, метаборатов и хлоридов натрия и калия.

Интерес к этим системам обусловлен, прежде всего, получением новой  
информации о фазовых равновесиях солевых расплавленных систем, а также  
возможностью их применения для разработки энергоемких фазопереходных  
материалов, используемых для аккумулирования тепла, в частности, солнечной  
энергии, в электрохимических процессах для выделения металлических  
вольфрама и молибдена, а также для решения целого ряда других прикладных  
задач.

Конкретной *целью* рецензируемой диссертации было исследование фазовых  
диаграмм большого числа трех- и четырехкомпонентных солевых систем с  
использованием расчетного метода в сочетании с их дифференциально-  
термическим анализом. При этом рассчитывались координаты и температуры

плавления тройных и четверных невариантных точек соответствующих солевых систем, которые затем сопоставлялись с данными термографического анализа политермических сечений этих систем. Такая постановка исследований позволила диссертанту, с одной стороны, получать *уточненные данные*, а с другой - максимально оптимизировать сам процесс исследования.

Помимо этого, в работе методом дифференциально-термического анализа были определены теплоты плавления ряда установленных низкоплавких тройных и четверных эвтектик с целью оценки их перспективности в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, а также показана возможность синтеза оксидных вольфрамовых бронз с использованием в качестве сред для синтеза ионных расплавов систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия.

Диссертационная работа состоит из введения, главы литературного обзора, двух глав и одного раздела, где излагаются полученные в работе результаты, ведется их обсуждение и приводятся выводы. В конце работы дан список цитируемой литературы, включающий 80 библиографических ссылок. Работа в целом изложена на 196 страницах, содержит 110 рисунков и 64 таблицы.

*Во введении* обосновывается выбор объектов исследования, актуальность работы, формулируются цель и задачи исследования, обсуждается практическая значимость изучения солевых расплавленных систем, а также приводятся выносимые на защиту научные положения.

*В литературном обзоре (глава 1)* изложен применяемый в работе расчетный метод исследования тройных и четверных систем, включая детальное изложение методики расчета координат и температур плавления их невариантных точек. Приводятся также данные, относящиеся к фазопереходным теплоаккумулирующим материалам, а также обсуждаются кислотно-основные свойства ионных расплавов.

*Вторая глава* посвящена расчету фазовых диаграмм, поверхности ликвидуса которых и их моновариантные кривые аппроксимировали аналитическими уравнениями второго порядка с использованием лицензионной программы

«Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0. Всего таким способом было изучено 19 тройных, в том числе 4 тройных взаимных систем и 6 четверных систем. При этом получен огромный массив новой информации по этим системам, включая температуры плавления и составы их инвариантных точек.

*Третья глава* посвящена изложению результатов направленных исследований всех рассчитанных тройных и четверных систем методом дифференциально-термического анализа. Всего изучено несколько десятков политермических разрезов. Они позволили уточнить картину фазовых равновесий этих систем и, в частности, получить экспериментальные значения температур и составов их инвариантных точек, которые сопоставлены с их расчетными характеристиками, приведенными в предыдущей главе. При этом отмечено хорошее соответствие расчетных и экспериментально полученных значений. Если в среднем исходить из того, что для построения каждого разреза было необходимо исследовать десяток термограмм, можно сделать вывод о том, что проделана исключительная по трудоемкости и объему работа.

Отдельным разделом в диссертации приведены результаты синтеза натрий вольфрамовых бронз с использованием расплавов изученных систем. Синтез состоялся, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Бронзы новым способом получены. Причем диссертант явно нашел также способ управления составом получаемых продуктов. Остается только удивляться, почему эти результаты не запатентованы.

В целом выполнено огромное, хорошо оформленное, оптимизированное и взаимодополняемое расчетно - экспериментальное исследование. Оно позволило получить результаты, характеризующиеся **научной новизной и практической значимостью**. В числе научных результатов новая информация о высокотемпературных фазовых равновесиях в системах с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфрамов и метаборатов натрия и калия и, в частности, достаточно неожиданные данные о том, что практически все изученные многочисленные тройные, тройные взаимные и четверные системы,

составленные из достаточно разных по химической природе компонентов, относятся, тем не менее, к системам эвтектического типа.

Практическая значимость результатов обеспечена большой и кропотливой работой по исследованию этого огромного массива расплавленных систем, которая позволила пополнить базу данных об этих системах, перспективных для целей самого разного практического применения. Полученные в диссертации результаты определения теплот плавления их низкоплавких расплавов, необходимы в качестве исходных данных для оценки их возможного применения в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих сред. Своеобразной изюминкой работы можно считать разработанный способ синтеза в среде ионных расплавов натрий вольфрамовых бронз, которые, как известно, обладают целым рядом уникальных и перспективных для применения свойств.

Переходя к замечаниям по диссертации, отметим, прежде всего, ее явно избыточный объем, который, по нашему мнению, во многом является причиной ее слабых мест. В их числе можно отметить следующие:

1. В работе, в общем-то, хорошо задуманной и спланированной выполнен большой объем разноплановых исследований. Трудно, например, не согласиться, что экспериментальное исследование фазовых систем должно сопровождаться разработкой эффективных и результативных методов их расчета, что собственно и предпринято в диссертации. Однако эти намерения и выполненные эксперименты остаются без должного анализа используемых методик и полученных результатов. В диссертации нет сопоставления используемой методики расчета фазовых диаграмм с другими известными методами расчета. Так, например, в диссертации даже не упоминается, издаваемый с 1977 г. специализированный международный журнал, посвященный расчету фазовых диаграмм CALPHAD (сокращение: калькуляция фазовых диаграмм). Только в тексте диссертации упоминается используемая лицензионная расчетная программа фазовых диаграмм, но остается без ответа, кто ее разработчик, в каком году она состоялась и как апробирована.

2. В диссертации нет анализа химической составляющей методики применяемого в работе расчетного метода и, в частности, того, как он учитывает возможное образование в изучаемых системах новых фаз. Очень странным выглядит тот факт, что все изученные в диссертации тройные, тройные взаимные и четверные системы из компонентов, склонных по своей химической природе к химическим взаимодействиям, согласно расчету, оказались системами без образования тройных и аналогичных фаз. Вряд ли в решении этого вопроса можно полностью положиться только на результаты расчета и даже на результаты экспериментального исследования, выполненных в работе отдельных политермических разрезов, так как эти разрезы достаточно сложны, а возможности термографического исследования далеко не безграничны. Нужен, как минимум, рентгенофазовый анализ, или другие дополнительные методы уточнения характера химического взаимодействия в изученных системах. Заметим также, что в работе, где получены сотни и сотни термограмм не приведена ни одна из них. А самое главное, нет обсуждения насколько однозначна их трактовка и насколько однозначны диаграммы политермических сечений, построенные на их основе.

3. Можно только приветствовать желание диссертанта не только изучать системы, но и на практическом примере показать возможность их применения в качестве сред для синтеза натрий вольфрамовых бронз. Позитивным здесь также является и то, что синтез состоялся – бронзы были получены. Но вот исследование этих бронз и трактовка полученных при этом результатов являются явным диссонансом выполненному и результативному химическому эксперименту. Их состав никак не может быть установлен по приведенным данным РФА, как утверждает диссертант. Разные натрий-вольфрамовые бронзы типа перовскита отличаются по параметру решётки очень слабо. Показанные в диссертации рентгенограммы в лучшем случае могут служить доказательством образования в системе кубических фаз, очевидно, бронз. К сожалению, соответствующее их соотнесение с базой данных РФА сделано не было. Также совершенно очевидно, что при таком наложении рентгенограмм 7-8 образцов, как это показано в

диссертации, идентифицировать бронзы разного состава невозможно. На соответствующих рисунках нет отнесения рентгенограмм к конкретным фазам, а в подписях к рисункам допущены грубые ошибки. Так там, где явно кубическая фаза одного вещества, утверждается, что это снимок эвтектики, а на другом рисунке наоборот.

Таким образом, то, что утверждается в диссертации относительно состава бронз, не подтверждено экспериментом. Вместе с тем уже первичный анализ даже полученных рентгенограмм продуктов позволил бы, например, установить отсутствие в качестве примеси чистого вольфрама. Это позволило бы соотнести состав полученных продуктов с брутто составом исходных реакционных смесей и, тем самым, доказательно решить вопрос об их составе.

4. Список литературы диссертации, как было отмечено ранее, одержит 80 наименований. Из них половина - это работы ее руководителя, остальные – это единственная статья зарубежных авторов, а практически все другие относятся к прошлому столетию и далеко не всегда к его концу. Такое впечатление, что работа выполнена в вакууме, в отрыве от работ мирового научного сообщества.

5. В диссертации и в автореферате научная новизна полученных результатов трактуется, как перечень изученных систем, без детализации той новой научной информации, которая при этом получена. Справедливости ради отметим, что более предметно и детально эти моменты получили отражение в выводах к разделам, где излагаются результаты экспериментальных исследований.

В заключение заметим, что в тексте довольно много грамматических и стилистических ошибок, большинство которых можно было легко исправить, применяя соответствующую компьютерную правку.

Подводя итоги, отметим, что обнаруженные недостатки, к сожалению, не могут не влиять на оценку выполненной диссертационной работы. Однако следует принять во внимание, что большинство из них можно отнести к пожеланиям дальнейшей работы над огромным расчетным и экспериментальным материалом, который получен в диссертации и уже сам по себе, несомненно, представляет большой интерес, как в теоретическом, так и в прикладном отношении.

В связи с этим, давая общую оценку рецензируемой диссертации, следует отметить, что диссертантом проделана большая и трудоёмкая работа по комплексному изучению огромного числа высокотемпературных систем, в том числе из компонентов, работа с которыми связана с большими трудностями. Она выполнена по актуальной тематике, отвечающей выбранной специальности 02.00.01 «неорганическая химия» и оценивается нами как работа, результаты которой имеют несомненную научную и практическую ценность. Представленные материалы достаточно полно отражены в публикациях и автореферате, апробированы на конференциях различного уровня.

**Заключение.** В целом, диссертационная работа Хубаевой Медины Висаевны «Фазовые равновесия в системах из вольфраматов, молибдатов, карбонатов, метаборатов и хлоридов натрия и калия» по своему объёму, актуальности, новизне, а также обоснованности выводов полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п.9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, № 842 (ред. от 30.07.2014) "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), а её автор, Хубаева Медина Висаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «неорганическая химия».

Отзыв составлен заведующим кафедрой общей и неорганической химии химического факультета Южного федерального университета, доктором химических наук (специальность 02.00.01–неорганическая химия), профессором Тимофеем Григорьевичем Лупейко (адрес: 344090 г. Ростов-на Дону, ул Зорге, 7, химический факультет, раб.тел. 89612702344, E-mail lupeiko@sfedu.ru) .

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры общей и неорганической химии химического факультета Южного федерального университета, протокол № 6 от 30 октября 2015 г.

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии  
образовательного учреждения высшего образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
химического факультета ЮФУ,

Личную подпись

*Т. Г. Лупейко*  
д.х.н., профессор

ЗАВЕРЯЮ:

Ведущий специалист по работе с персоналом

*В. И. Данилина*  
« 30 » 10 20 15 г.



Т.Г. Лупейко