

Отзыв
официального оппонента Политова А.А.
на диссертационную работу Балякина Константина Викторовича
«Синтез цирконатов щелочноземельных металлов с применением механоактивации»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Синтез керамических материалов и их компонентов является одним из важнейших направлений химии твердого тела как с точки зрения создания новых функциональных материалов, так и с точки зрения разработки научных основ новых методов синтеза твердых веществ. С этой точки зрения синтез цирконатов щелочноземельных металлов - пример создания полезных многофункциональных материалов, синтез которых сопряжен с использованием высоких температур и продолжительного времени. К сожалению, в арсенале препаративной химии твердого тела не так много средств и способов, которые могли бы снизить температуру и время синтеза. Это использование методов золь-гель технологии и плазмохимии для получения мелких исходных веществ, использование СВС процессов и СВЧ обработки при синтезе некоторых видов керамики. Используются также радиационные технологии для активации процессов спекания керамики. Среди наиболее популярных методов находятся методы предварительной механической активации и прямого механохимического синтеза. Многие из перечисленных методов являются энергозатратными и прежде, чем их использовать в коммерческом производстве керамики, необходимы предварительные исследования по выбору режимов и оценки целесообразности их использования в крупномасштабном производстве.

Исследования, направленные на изучение механизмов процессов, увеличение эффективности проведения предварительной механической обработки для синтеза тугоплавких цирконатов щелочноземельных оксидов, оправданы и востребованы промышленностью. В этой связи диссертационная работа Балякина К.В. актуальна, своевременна и полезна.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего в себя 152 наименования цитированной литературы. Более третьей части диссертации посвящено литературному обзору. В обзоре подробно рассматриваются как современные, так и старые классические представления о механизмах механической активации и механохимических реакций. Рассмотрены механизмы твердофазного синтеза и разложения, закономерности их протекания и формально-кинетические модели, отмечаются их достоинства и ограничения для описания реальных твердофазных процессов синтеза.

Справедливо отмечается неоднозначность использования понятия энергии активации твердофазных процессов и сложность интерпретации получаемых констант твердофазных реакций.

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента, а именно, механохимической обработке, высокотемпературному синтезу цирконатов. Количество синтезируемого соединения определяли методом химического анализа по растворению соответствующих цирконатов в соляной кислоте и последующем спектрометрическом определении ионов циркония с помощью реагента арсеназо. Исходный оксид циркония в этих условиях в соляной кислоте не растворялся. Во второй главе перечислено оборудование, на котором проводилось определение удельной поверхности, выполнялся термический анализ и снималась рентгеновская дифракция исходных и синтезированных образцов.

В третьей главе описываются результаты изучения высокотемпературного синтеза цирконатов кальция, стронция и бария из чистых реагентов. В этой главе показано, что лимитирует синтез цирконата кальция: не взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне и не образование и рост зародышей новой фазы, а объемная диффузия реагентов через слой продукта реакции. Для синтеза цирконатов кальция и стронция как из исходных неактивированных реагентов, так и после механической активации, было показано, что реакции синтеза хорошо описываются как формальным кинетическим уравнением Журавлева - Лесохина – Темпельмана, так и уравнением Яндера. Предварительная механическая активация не приводит к эффективному синтезу уже при 950 °С, что на 200 – 250 °С ниже синтеза из исходных, механически необработанных реагентов.

Синтез цирконата бария был осложнен двумя фазовыми переходами, которые влияли на кинетику процесса. Анализ кинетических данных показал, что синтез цирконата бария до механической активации лучше описывается уравнением сжимающейся сферы, а синтез из механически активированных реагентов лучше описывается параболическим законом. Во всех случаях выбор формально кинетической модели проводился на основании критериев, принятых в статистическом анализе экспериментальных данных.

При изучении кинетики синтеза цирконатов стронция и бария было обнаружено и объяснено интересное явление инверсии скоростей реакции: синтез цирконата стронция при 950 °С протекает более интенсивно, чем синтез цирконата бария, а при 1050 °С наоборот, синтез цирконата бария протекает более интенсивно, чем синтез цирконата стронция.

В последнем разделе третьей главы описывается, как полученные ранее условия механической обработки и синтеза были применены для получения чистого оксида циркония

из минерала бадделеита. По предложенному в диссертации методу концентрат бадделеита совместно с карбонатом кальция и плавнем сначала подвергали механической активации и затем синтезировали из этой смеси цирконат стронция. Последующая обработка кислотой позволяет переводить цирконий в раствор с последующим выделением его в виде металла, оксида или другого соединения. Данный результат следует отметить особо, потому что с распадом СССР основное минеральное сырье для получения соединений циркония – циркон, остался в Украине. Все потребности в цирконии удовлетворялись за счет импорта циркона с Малышевского месторождения в Днепропетровской области, а отечественный концентрат бадделеита экспортировался за рубеж.

Таким образом, Балякиным К.В. изучены кинетические закономерности твердофазного высокотемпературного синтеза цирконатов щелочноземельных металлов и влияние механической активации на механизм и условия синтеза. Формальные кинетические уравнения, предложенные диссертантом для описания процессов синтеза, имеют практическое значение для разработки технологии получения тугоплавких цирконатов, а также для переработки бадделеитового концентрата, полученного из отечественных месторождений, в чистый оксид циркония и другие цирконийсодержащие соединения.

Основные результаты диссертации опубликованы в пяти статьях в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК, в 10 статьях в сборниках докладов конференций и в шести тезисах докладов. Имеется патент на способ переработки бадделеитового концентрата. Диссертация изложена хорошим литературным языком, практически не содержит опечаток, аккуратно оформлена. Несмотря на высокую оценку диссертационной работы в целом, имеются вопросы и замечания по отдельным разделам диссертации.

1. В работе не приводятся условия съемки дифрактограмм. В частности, не указывается, использовался ли вторичный монохроматор для фильтрации рентгеновской флуоресценции от примеси железа, которое возможно, попадало в реагенты в результате измельчения в металлическом барабане металлическими шарами.
2. При чтении текста диссертации и автореферата остается непонятным метод измерения удельной поверхности. В автореферате на стр. 7 написано «Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной десорбции азота.. », а в тексте диссертации на стр. 50 написано, что «Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота». В определении удельной поверхности

используются оба эти метода, но они дают разные результаты и с разной точностью. Какой из них использовал в своей работе диссертант?

3. При публикации кинетических данных рекомендуется представлять все результаты кинетических измерений, отражающие разброс экспериментальных данных. Диссертантом в таблицах 3.1, 3.2, 3.5, 3.9, 3.11, 3.12, 3.14 приводятся данные единичных измерений. Имеется ли другие данные и сколько измерений использовали для получения средних значений измеряемых величин?
4. В указанных таблицах измеренные величины степени превращения α записываются с точностью до четырех значащих цифр. Оценка ошибки измерений, сделанная в предположении, что последняя записанная значащая цифра является достоверной, дает величины 0,3% – 0,04 %. Как были выполнены такие точные измерения?

Указанные замечания не умаляют значимости представленной работы и квалификации диссертанта. Диссертация соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, которая содержит новые научные результаты и важные практические применения. Автор диссертации Балякин Константин Викторович заслуживает искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник,

кандидат химических наук, доцент

Политов Анатолий Александрович

Почтовый адрес: 630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

e-mail: politov@solid.nsc.ru

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

18.09.2015

Подпись Политова Анатолия Александровича заверяю

ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

доктор химич. наук

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

