

## **О Т З Ы В**

**официального оппонента на диссертационную работу  
Белозерова Юрия Сергеевича «Получение особо чистого  
железа карбонильным методом и установление изотопного  
эффекта в его свойствах», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности**

### **1.4.1 – «Неорганическая химия»**

**Актуальность темы.** Диссертационная работа посвящена получению особо чистого железа и исследованию влияния изотопного состава на его свойства. Как известно, железо является основным металлом, используемым человечеством, а сплавы на его основе широко применяются в самых разных отраслях промышленности. При этом, требования по повышению эксплуатационных характеристик конечных изделий постоянно сталкиваются с необходимостью сохранения или даже снижения их конечной стоимости, что ограничивает массовое применение дорогих легирующих элементов, вводимых в состав стали, а также использование алюминиевых сплавов, полимерных, керамических и других ещё более дорогих материалов. При этом разработка новых классов сталей (таких, например, как ставшие привычными IF-стали или высокопрочные), невозможна без тонкого управления структурой и химическим составом материала. Поэтому понимание природы влияния разных элементов и изотопов самого железа на его свойства, а также поиск технологии получения таких материалов являются востребованными как с научной, так и с практической точки зрения. Это дает основание

утверждать, что научная проблема, сформулированная в диссертации, является важной и актуальной.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.** Диссидентом изучены и проанализированы данные по различным методам получения и очистки железа, при разработке методики грамотно применены основные теоретические положения, связанные с поведением различных элементов в процессах разгонки, а все эксперименты проведены с предварительным определением необходимых коэффициентов испарения, разделения и диффузии. Подтверждена сходимость наблюдаемых экспериментальных и расчетных данных. Автор достаточно корректно использует известные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Результаты и выводы диссидентта опираются на существующую теоретическую и экспериментальную базу, они обоснованы и достоверны.

**Оценка новизны и достоверности.** Достоинством диссертационной работы является полнота проведенного исследования, охватывающего как предварительное теоретическое обоснование применяемых методов, так и их тщательное экспериментальное подтверждение.

Новизна работы, на мой взгляд, состоит в том, что автором определены равновесные коэффициенты разделения жидкость - пар и коэффициенты диффузии для примесей хрома, кобальта и вольфрама в пентакарбониле железа. Для других идентифицируемых примесей рассчитаны значения эффективных коэффициентов разделения. Кроме того, в работе впервые определен ряд свойств (коэффициент линейного расширения, магнитные свойства) железа, обогащенного по изотопу  $^{56}\text{Fe}$ , а

также влияние изотопного состава на температуру и кинетические параметры фазового перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  в железе. Основные положения диссертации нашли отражение в 17 публикациях автора, в т.ч. 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в базы Web of Science, Scopus и рекомендуемых ВАК РФ, и 12 тезисах международных и российских конференций.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации, представленной Белозеровым Юрием Сергеевичем, является общепринятой. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов (три главы), заключения, списка литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включает 22 рисунка, 29 таблиц. Список цитируемой литературы включает 151 наименование.

**Первая глава** является аналитическим обзором литературы в области объекта исследования, анализ результатов по очистке железа, достигаемых различными методами влияние примесного и изотопного состава на свойства железа.

**Во второй главе** изложены методики синтеза и разложения карбонила железа, примененные в данной работе. Отдельно отмечена важность высокого выхода продукта и недопущения загрязнения продуктов изотопами железа. Сочетанием карбонильного метода и отжига в водороде удалось достигнуть чистоты получаемого железа не менее 99.98 масс.%, при этом содержание углерода на уровне  $10^{-4}$  и кислорода на уровне  $10^{-3}$  масс. % позволяет использовать данную технологию для получения надежных сведений об изотопных эффектах.

**В третьей главе** описывается очистка железа от примесей дистилляцией его карбонила. Получен карбонил с содержанием примесей всех металлов ниже предела обнаружения аналитического метода, примесей углеводородов менее 0.01 масс. %. Различными способами, в том числе с использованием оригинальной методики, определены коэффициенты распределения 23 определяемых в карбониле примесей между жидкой и паровой фазой, коэффициенты диффузии для примесей хрома, кобальта и вольфрама. Оценена применимость использованных подходов к определению данной величины, выделены способы, предоставляющие наиболее и наименее достоверную информацию, указаны причины возможной неточности.

**В четвертой главе** изучаются и сравниваются свойства железа различного изотопного состава. В работе сопоставлены свойства образцов природного изотопного состава, а также изотопов  $^{56}\text{Fe}$  и  $^{57}\text{Fe}$ . Измерения предваряет сравнение примесного и структурного состояния исследуемых образцов. Исследованы параметр кристаллической решетки железа, линейный коэффициент термического расширения, параметры фазового перехода  $\alpha$ -железо –  $\gamma$ -железо, удельная намагниченность насыщения и гистерезисные параметры образцов. Получены достоверные сведения о различии коэффициентов термического расширения изотопов  $^{56}\text{Fe}$  и  $^{57}\text{Fe}$ , зависимости параметров фазового перехода от величины параметра изотопического беспорядка, зависимости магнитных характеристик железа от изотопного состава. Магнитные свойства разделены на структурно-зависимые (коэрцитивная сила и остаточная магнитная индукция) и структурно-независимые (удельная намагниченность насыщения и индукция насыщения).

## **Замечания по диссертационной работе**

1. В главе 1 при рассмотрении различных методов получения особо чистого железа, рассмотрены основные, но несколько устаревшие на сегодняшний день методы. Так, в мире уже достаточно давно существует промышленное производство особо чистого железа с чистотой 99.99% (см. Takaji, Kusakawa; Toshikatsu, Otani (1964). "Properties of Various Pure Irons: Study on pure iron I". *Tetsu-to-Hagane.* 50 (1): 42–47. doi:10.2355/tetsutohagane1955.50.1\_42), качество которого вполне укладывается в требования автора к чистоте металла. Кроме того, наиболее передовой метод получения сверхчистого металла – плавка во взвешенном состоянии, к сожалению, полностью выпал из поля зрения автора. Однако именно левитационная плавка в индукционной печи в условиях глубокого вакуума позволяет достаточно просто получать металл массой от единиц грамм до нескольких килограмм с чистотой не менее 99,9996%, что подтверждено, в т.ч. и независимыми анализами и сертификатами (Abiko et al., 1998; Abiko et al., 2002; BAM (Germany)). Определение свойств железа и поведение примесей было бы целесообразно проводить на наиболее чистом железе или хотя бы сравнить экспериментальные данные, полученные автором не только с собственными модельными расчетами, но и с имеющимися современными данными.
2. Использование при оценке изотопных эффектов металла невысокой чистоты не позволяет сделать однозначный вывод о «достаточности» чистоты для надежного выделения именно

изотопных эффектов. Использованный метод переплава таблеток в вакуумной электродуговой печи, как видно из таблицы 4.3, приводит к значительным остаточным количествам кислорода, меди и кремния в образцах, причем их содержание в металле  $^{nat}Fe$ ,  $^{56}Fe$  и  $^{57}Fe$  различается на 2-3 порядка, что однозначно сказывается на структуре и свойствах металла. Возможно, именно поэтому автору удалось определить кинетические параметры только через нелинейную регрессию. Рекомендую использовать более совершенный и легко доступный метод индукционной плавки во взвешенном магнитном поле. Размер современных индукционных печей легко позволяет поместить их в вакуумные камеры целиком, отсутствие необходимости поддержания дугового разряда ведёт к возможности существенно поднять глубину вакуума, а отсутствие контакта с тиглем и/или индуктором снижает общее загрязнение слитка посторонними примесями. Таким образом можно существенно снизить загрязнение переплавляемого металла в целом, а если переплавить изотопно обогащенный металл несколько раз, можно оценить влияние изменения остаточного количества примесей на свойства и точнее выделить именно эффект, определяемый изотопным составом.

Высказанные замечания не снижают общее высокое качество проведения исследования и являются скорее пожеланиями по дальнейшему совершенствованию предварительной подготовки образцов.

**Заключение.** Совокупность полученных в работе экспериментальных данных, обоснованность научных положений и

выводов, приведенных в работе, а также новизна и значимость проведенного исследования позволяют заключить, что диссертационная работа Белозерова Юрия Сергеевича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно критериям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в редакции с изменениями, утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 г и №426 от 20 марта 2021 года, а её автор - Белозеров Юрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - «Неорганическая химия».

Официальный оппонент

 Рошин Антон Васильевич

ведущий научный сотрудник кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии» Южно-Уральского государственного университета  
д.т.н. по специальности 02.00.04 — Физическая химия  
«20» апреля 2023 г.

Адрес: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76

Телефон: +79158544314, e-mail: roschinanton@gmail.com

Подпись Рошина Антона Васильевича заверяю:



ВЕРНО  
Начальник службы  
производства ЮУрГУ  
... Цыбулько  
