

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.340.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 18.05.2023 протокол заседания № 8

О присуждении Белозерову Юрию Сергеевичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Получение особо чистого железа карбонильным методом и установление изотопного эффекта в его свойствах» **в виде рукописи** по специальности 1.4.1. – неорганическая химия принята к защите 01.03.2023 (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.2.340.04, созданным на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки России, 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ № 561/нк от 03.06.2021.

Соискатель Белозеров Юрий Сергеевич, 29 июня 1992 года рождения. В 2014 году соискатель окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В 2014-2018 гг. соискатель освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» Российской академии наук, работает младшим научным сотрудником лаборатории теории высокочистого состояния и разделения смесей веществ ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории теории высокочистого состояния и разделения смесей веществ и лаборатории веществ особой чистоты федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» Российской академии наук.

Белозеров Ю.С. в период подготовки диссертации принимал участие в следующих работах: государственные задания № 0095-2019-0003, 0095-2019-0008.

Научный руководитель – доктор технических наук **Кириллов Юрий Павлович**, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией теории высокочистого состояния и разделения смесей веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Гусейнов Давуд Вадимович**, кандидат физико-математических наук старший научный сотрудник НОЦ ФТНС ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

2. **Рощин Антон Васильевич**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии» Южно-Уральского государственного университета.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» в своем положительном заключении, подписанном Долгановым Александром Викторовичем, кандидатом химических наук, доцентом, заведующим кафедрой неорганической и аналитической химии, указала, что Белозеров Ю.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, из них 5 статей в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание

ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук; в материалах международных и всероссийских конференций – 12 работ. В опубликованных работах результаты, вынесенные на защиту, получены соискателем. **В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Белозеров Ю.С.** Глубокая очистка пентакарбонила железа дистилляционными методами / Ю.С. Белозеров, А.Д. Буланов, А.М. Потапов, А.Ю. Созин, М.О. Стешин, О.Ю. Чернова // Неорганические материалы, 2017. Т. 53, №10, С. 1129-1134.
2. **Шапошников В.А.** Моделирование испарения пентакарбонила железа в условиях конденсации его паров на вертикально стекающей пленке жидкости / В.А. Шапошников, **Ю.С. Белозеров**, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов, М.Ф. Чурбанов // Неогранические материалы, 2018. Т. 54, № 9 , С. 929-935.
3. **Шапошников В.А.** Моделирование глубокой очистки пентакарбонила железа в дистилляционной установке вертикального типа / В.А. Шапошников, **Ю.С. Белозеров**, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов, А.М. Потапов, М.О. Стешин // Неорганические материалы, 2019. Т. 55, № 11, С. 1241-1247.
4. **Белозеров Ю.С.** Линейный коэффициент теплового расширения железа различного изотопного состава / Ю.С. Белозеров, А.В. Князев, Б.Н. Кодесс, А.С. Шипилова, М.О. Стешин, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов // Неорганические материалы, 2021. Т. 57, № 11, С. 1202-1206.
5. **Белозеров Ю.С.** Кинетика фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода в железе различного изотопного состава / Ю.С. Белозеров, А.Д. Плехович, О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов, А.М. Кутьин, Ю.П. Кириллов // Неорганические материалы, 2022. Т. 58, № 3, С. 264-270.

6. Bulanov A.D. Magnetic properties of isotopically enriched ^{56}Fe / A.D. Bulanov, I.V. Belyaev, M.F. Churbanov, **Yu.S. Belozerov**, O. Yu. Troshin, A.M. Potapov, A.G. Savchenko, P.S. Mogilnikov, S.A. Melnikov // Conference Proceedings of 29th International Conference on Metallurgy and Materials, 2020. P 86-92.

7. Bulanov A.D. Study of magnetic properties of isotopically enriched ^{56}Fe at different magnetic field strength values / A.D. Bulanov, I.V. Belyaev, M.F. Churbanov, **Yu.S. Belozerov**, O.Yu. Troshin, A.M. Potapov, A.G. Savchenko, P.S. Mogilnikov, S.A. Melnikov, G.A. Politova // Conference Proceedings of 30th International Conference on Metallurgy and Materials, 2021. P. 59-64.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», ведущей организации. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В третьей главе в разделе 3.2.2. на странице 57 приводится информация о примесях элементов, концентрирующихся в легкой фракции пентакарбонила железа. Высказаны предположения о молекулярной форме примесей бора и никеля. В какой форме в пентакарбониле железа может находиться примесь титана?

2. В третьей главе в разделе 3.1.2. в таблице 3.2. единицей измерения концентрации примесей в исходном пентакарбониле железа указаны «ppm масс.», а в разделе 3.2.2. в таблице 3.4. те же значения приводятся с единицей измерения концентрации «масс. %». В какой из таблиц указана верная единица измерения?

3. В четвертой главе в разделе 4.4 в таблице 4.9 приводятся значения магнитных характеристик образцов железа. Какова погрешность определения данных значений? Не могут ли различия значений быть связаны с погрешностью эксперимента?

Гусейнова Давуда Вадимовича, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника НОЦ ФТНС ННГУ им. Н.И.

Лобачевского, официального оппонента. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. В третьей главе рисунок 3.5 проводится сравнение экспериментальных данных с расчетами. Вполне можно считать, что скорость испарения вообще не зависит от температуры. Что мешало получить экспериментальные точки при более низких температурах? С чем связана указанная погрешность данных?

2. В третьей главе на рисунках 3.3, 3.4 и 3.6 не показаны погрешности экспериментальных данных.

3. В четвертой главе на рисунках 4.3, 4.6 и 4.8 не показаны погрешности экспериментальных данных.

4. В четвертой главе в разделе 4.2.1 утверждается, что «в ангармоническом приближении легкий изотоп должен иметь бóльшее значение параметра кристаллической решетки, чем тяжелый, что не согласуется с экспериментальными данными». С чем связано это расхождение теории и эксперимента?

Рощина Антона Васильевича, доктора технических наук, ведущего научного сотрудника кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии» Южно-Уральского государственного университета, официального оппонента. В качестве замечаний отмечено следующее:

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 natFe , ^{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.

Логунова Александра Александровича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории технологий получения веществ электронной чистоты, НИИ химии, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». Отзыв замечаний и вопросов не содержит.

Гринвальда Иосифа Исаевича, доктора химических наук, профессора кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ» Института физико-химических технологий и материаловедения Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Стр. 4. Неясно происхождение примесей нитридов в карбонильном железе.

2. Стр. 20. Не объяснено, каким образом была определена изотермическая константа скорости исходя из данных дифференциальной сканирующей калориметрии – метода, в котором температура является изменяющейся величиной.

Перекатовой Валерии Владимировны, кандидата физико-математических наук, научного сотрудника отдела радиофизических методов в медицине Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук. Отзыв замечаний и вопросов не содержит.

АР4

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана экспериментальная составляющая расчетно-экспериментальной методики определения коэффициентов испарения основного вещества, коэффициентов разделения и диффузии примесей в закрытой испарительно-конденсационной системе в дистилляционном аппарате вертикального типа;

предложена многостадийная методика очистки пентакарбонила железа от примесей, включающая в себя вакуумирование пентакарбонила, охлажденного до температуры, близкой к температуре его плавления для отделения примесей оксидов углерода, фракционную дистилляцию для отделения примесей углеводородов и переходных металлов, термическое разложение пентакарбонила железа и высокотемпературный отжиг продукта для удаления примесей углерода и кислорода;

доказано влияние изотопного состава на значения коэффициента линейного теплового расширения, температуру и кинетические параметры фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ и магнитные характеристики железа;

Новых понятий и терминов **не введено**.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что:

доказано, что в условиях проведения реакции синтеза пентакарбонила железа из железа и монооксида углерода побочный процесс синтеза углеводородов по схеме Фишера-Тропша в реакционной смеси не протекает;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы современные методы исследования состава и свойств веществ: хромато-масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, лазерная масс-спектрометрия, оптическая микроскопия, вибрационная магнитометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дилатометрия;

изложены результаты определения значений коэффициентов распределения жидкость-пар для 23 примесей в пентакарбониле железа, являющихся справочной информацией;

раскрыты особенности функциональных зависимостей от изотопного состава таких свойств железа, как коэффициент линейного теплового расширения, температура, изотермическая константа скорости фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, намагниченность насыщения и индукция насыщения;

изучено поведение определяемых в пентакарбониле железа примесей: бора, никеля, титана, кадмия, кобальта, хрома, молибдена, вольфрама, углеводородов при его дистилляции, выявлены причины концентрирования примесей в легкой или тяжелой фракции;

проведена модернизация имеющейся методики для определения равновесных коэффициентов распределения и коэффициентов диффузии примесей в закрытой испарительно-конденсационной системе в дистилляционном аппарате с учетом того, что конденсация пара происходит на стекающей пленке жидкости.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана методика получения особо чистого железа, позволяющая получать железо чистотой не менее 99.98 масс. % и содержанием примеси кислорода на уровне 3×10^{-3} масс. %, углерода – менее 4×10^{-4} масс. %, никеля – менее 1×10^{-4} масс. %, кобальта – менее 2×10^{-5} масс. %, остальных примесей – на уровне $10^{-3} - 10^{-5}$ масс. %;

определена оптимальная конструкция реактора и условия проведения процесса термического разложения пентакарбонила железа для получения металлического железа с высоким выходом продукта;

создан методический подход определения коэффициентов разделения и диффузии для примесей при дистилляционной очистке других жидкостей в аппаратах вертикального типа, который может быть применен при проектировании подобных дистилляционных аппаратов.

представлены рекомендации по использованию разработанных методик для минимизации потерь железа при проведении его очистки, что является важным моментом при работе с дорогостоящими изотопно обогащенными веществами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ использованы современные физические и физико-химические методы исследования состава, структуры и свойств соединений;

теория построена на достоверных экспериментальных фактах;

идея базируется на анализе и обобщении литературных данных и на накопленном в лаборатории веществ особой чистоты ИХВВ РАН опыте работы в области получения особо чистых изотопно обогащенных материалов, а полученные автором результаты дополняют и расширяют сведения, имеющиеся в научной литературе;

использованы современные источники информации по теме исследования, общепринятые способы исследования структуры и свойств железа;

установлено, что полученные автором результаты дополняют и расширяют сведения, имеющиеся в научной литературе.

использованы современные методы физического исследования и физико-химического анализа: хромато-масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, лазерная масс-спектрометрия, оптическая микроскопия, вибрационная магнитометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дилатометрия;

Личный вклад соискателя состоит в анализе научно-технической литературы по теме исследования, проведении экспериментальных работ по синтезу, очистке и разложению пентакарбонила железа, использовании имеющихся математических выражений и моделей для определения коэффициентов разделения и диффузии. Автор принимал участие в

постановке экспериментов и интерпретации результатов измерения магнитных свойств железа, определения температуры и кинетических параметров фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, параметра кристаллической решетки и линейного коэффициента теплового расширения. Обсуждение результатов, формулирование основных выводов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и достигнутым результатам соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

В ходе защиты диссертации были заданы вопросы о применимости разработанной технологии для извлечения других изотопов железа, условиях измерения магнитных свойств, о специфике влияния примесного состава на величины измеряемых параметров, о методологии определения температуры фазового перехода, возможности применения разработанной технологии в реальной практике и другие.

Соискатель Белозеров Ю.С. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

На заседании 18.05.2023 г. диссертационный совет принял решение за разработку многостадийной методики, включающей в себя карбонильный метод очистки железа и отжиг в водороде и позволяющей получать металлическое железо с чистотой 99.98% с низким содержанием углерода, кислорода и ферромагнитных металлов; разработку экспериментальной

составляющей расчетно-экспериментальной методики определения коэффициентов испарения основного вещества, коэффициентов разделения и диффузии примесей в закрытой испарительно-конденсационной системе в дистилляционном аппарате вертикального типа; установление изотопного эффекта в свойствах железа присудить Белозерову Ю.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 17, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета
24.2.340.04 д.х.н., проф.



Князев
Александр Владимирович

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.340.04
к.х.н.



Буланов
Евгений Николаевич

18 мая 2023 г.

