

ОТЗЫВ

на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Симонова Ярослава Игоревича
на тему «Влияние состава жидкой фазы на деформацию карбоната
кальция по механизму рекристаллизационной ползучести»
по специальности 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки)

Диссертационная работа Я.И. Симонова посвящена весьма важной и актуальной проблеме – установлению механизма влияния водных растворов на процесс рекристаллизационной ползучести карбоната кальция. Рекристаллизационная ползучесть – пластическая деформация пористых твердых тел, насыщенных адсорбционно-активными жидкостями, – проявляется в различных природных и технологических процессах. Исследования этого явления ведутся в течение многих лет. Тем не менее, современные представления о механизмах рекристаллизационной ползучести далеки от завершенности.

С формальной точки зрения рекристаллизационная ползучесть представляет собой результат последовательного растворения, диффузионного массопереноса и осаждения компонентов твердого тела на участках внутренней поверхности. Необходимым и естественным условием проявления эффекта является снижение свободной энергии системы «твердое тело – жидкость» при заданной внешней нагрузке. Вместе с тем вопросы о влиянии химического состава жидкой среды и твердого тела, параметров и структуры адсорбционных слоев, уровня и характера механических напряжений на интенсивность рекристаллизационной ползучести требуют проведения детальных исследований.

Соискателем выполнен большой объем экспериментальных исследований по определению влияния вводимых в раствор адсорбционно-активных добавок на скорость рекристаллизационной ползучести. На основе экспериментальных данных рассчитаны параметры, необходимые для

вычисления скоростей деформации – растворимость, константа скорости растворения, коэффициент диффузии, эффективная толщина межзеренных прослоек. Получены уравнения для теоретической оценки скоростей деформации карбоната кальция в процессе компактирования порошков. Теоретические значения скоростей рекристаллизационной ползучести карбоната кальция находятся в хорошем соответствии с экспериментально полученными значениями.

В результате установлен механизм влияния состава поровой жидкости, локализованной в твердой карбонатной матрице, на скорость процесса рекристаллизационной ползучести карбоната кальция. На основе полученных экспериментальных данных построена модель, позволяющая провести количественную оценку скорости рекристаллизационной ползучести с помощью уравнений, учитывающих соотношение скоростей элементарных процессов – растворения, диффузионного массопереноса и осаждения.

Показано, что степень замедления деформации кальцита в присутствии водных растворов, содержащих адсорбционно-активные агенты, пропорциональна доле поверхности, заполненной адсорбатом.

Установлено, что введение в поровый раствор хелатирующих агентов может, в зависимости от их концентрации, ускорять (за счет образования хелатных комплексов в растворе) или замедлять (за счет их адсорбции на поверхности) процесс рекристаллизационной ползучести карбоната кальция. Концентрация, при которой происходит инверсия действия хелатанта, зависит от соотношения его констант устойчивости и адсорбционной активности.

Диссертация содержит введение, 3 главы и заключение. Объем работы составляет 123 страницы, 55 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 165 наименований.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна, практическая значимость и степень достоверности результатов работы, приведен перечень результатов, выносимых на защиту.

В **Главе 1** представлен аналитический обзор литературы в области адсорбционной пластификации твердых тел. Подробно обсуждаются современные представления об условиях проявления и механизмах рекристаллизационной ползучести. Суммированы литературные данные о влиянии состава жидких фаз на кинетику рекристаллизационной ползучести.

Глава 2 содержит подробное описание объектов и методов исследования. Объектами исследования являются образцы карбоната кальция, отличающиеся по структуре и морфологии: порошки, синтезированные из нитрата кальция и карбоната натрия; порошки марки «Ч»; известняк мячковского месторождения; монокристаллы, выколотые по плоскости спайности из самородного исландского шпата. В экспериментах использовался представительный набор водных растворов хелатирующих агентов, водные растворы карбоната кальция, гептан и декан.

Исследования структуры, морфологии и фракционного состава порошков проводились методами электронной и оптической микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, динамического светорассеяния и седиментационного анализа. Исследования характеристик межфазного взаимодействия – адсорбции, дзета-потенциала, скорости растворения, краевых углов смачивания монокристаллов кальциты проводились достаточно надежными общепринятыми методами.

Механические испытания проводились путем прессования порошков в стальной цилиндрической матрице диаметром 8 мм и индентирования образцов известняка и исландского шпата. Индентирование проводилось при

постоянной нагрузке. Использовался стальной сферический индентор диаметром 4 мм.

В Главе 3 приведены первичные экспериментальные данные, проведен анализ полученных результатов и разработана математическая, позволяющая прогнозировать скорость рекристаллизационной ползучести в процессе компактирования порошков кальцита в зависимости от концентрации и химического состава адсорбционно-активных добавок. Проведено сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными, показавшее адекватность предложенной модели.

В Заключении кратко суммированы основные результаты работы, сформулированы выводы и рекомендации по дальнейшим исследованиям.

Новизна, достоверность, теоретическая и практическая значимость результатов работы не вызывают сомнения. Основные результаты диссертации опубликованы и хорошо известны широкому кругу специалистов в области физико-химической механики материалов.

Вместе с тем работа не лишена недостатков. В частности, интерпретация экспериментальных результатов по индентированию образца мячковского известняка в среде гептана и насыщенного водного раствора CaCO_3 нуждается в уточнении. По-видимому, специфичный характер зависимости смещения индентора от времени обусловлен микрорельефом поверхности известняка. На начальной стадии реальная площадь непосредственного контакта индентора с образцом и, соответственно, уровень локальных напряжений, определяется, очевидно, микрорельефом. Относительно быстрое смещение индентора контролируется, вероятно, пластической деформацией выступающих участков микрорельефа и не связано с рекристаллизационной ползучестью даже при испытаниях в водном растворе. Характерное время перехода на вторую стадию должно

зависеть не только от предела текучести, но и от характеристик микрорельефа поверхности. К сожалению, статистические данные по характеристикам микрорельефа поверхности образцов известняка не приводятся. С другой стороны, при контакте карбоната кальция с водными растворами следует ожидать проявления адсорбционной пластификации, т.е. снижения предела текучести и интенсификации пластической деформации. Более детальный анализ процессов, предшествующих возникновению рекристаллизационной ползучести представляется полезным для уточнения физико-химических аспектов влияния водных растворов на деформацию карбоната кальция.

Кроме того, следовало бы хотя бы на качественном уровне оценить влияние дефектов на поверхности карбоната кальция на параметры адсорбции активных компонентов среды, в особенности, хелатантов. Такая оценка позволила бы оценить вклад предшествующей пластической деформации в формирование и свойства адсорбционных слоев.

Работа в целом производит очень хорошее впечатление, выполнена на высоком научном уровне и представляет интерес для широкого круга специалистов, в т. ч. в прикладных областях науки. Выносимые на защиту результаты хорошо аргументированы. Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не снижают значимости основных результатов работы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки) по следующим направлениям: 17. Физико-химическая механика дисперсных систем; реология, виброреология структурированных дисперсных систем; 18. Адсорбционное снижение прочности при механическом разрушении, диспергировании, обработке твердых тел и материалов, а также в геологических процессах. Эффект Ребиндера. Диссертация удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных

степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Симонов Ярослав Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.10. Коллоидная химия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией физико-химической механики и механохимии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук»

Малкин Александр Игоревич

02.06.2025

(подпись)

Контактные данные:

тел.: +7(926)-206-10-93, e-mail: mlkn@list.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 1.1.8. Механика деформируемого твердого тела

Адрес места работы:

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Тел.: +7(495)-955-46-01; e-mail: office@phycs.ac.ru

Подпись Зав. Лаб. физико-химической механики и механохимии ИФХЭ
РАН,

д. ф.-м. н. Малкина А.И. заверяю:
Специалист отдела кадров ИФХЭ РАН

Макарова Е.В.