«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, чл.-корр. РАН, д.х.н., В.К. Иванов

_____

(подпись)

«12» мая 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Физическая химия» Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» выполнена на кафедре физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

В период подготовки диссертации в 2020-2024 гг. соискатель Архипин Анатолий Сергеевич обучался в аспирантуре факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». В настоящее время соискатель работает в лаборатории химической термодинамики химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Успенская Ирина Александровна, профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Архипина Анатолия Сергеевича носит фундаментальный характер с перспективой последующего практического использования полученных результатов и посвящена выявлению закономерностей изменения структурных и физико-химических свойств стекол в системах $CaO-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ при варьировании их химического состава. В качестве объектов исследования

были выбраны системы, которые с одной стороны склонны к аморфизации, с другой стороны в них отсутствуют классические стеклообразующие оксиды, такие как SiO_2, B_2O_3, P_2O_5. Особые свойства аморфных материалов, обусловленные их структурой, представляют интерес для специалистов наук о Земле и планетологии, металлургов, материаловедов. Следует отметить, что надежные физико-химические данные редки даже для наиболее распространенных многокомпонентных аморфных оксидов, таких как алюминаты и силикаты кальция, что обуславливает актуальность диссертационного исследования Архипина А.С.

Работа включает в себя как экспериментальное изучение стекол с использованием современных инструментальных методов, так и расчеты, проведенные с помощью метода классической молекулярной динамики. Автором диссертации использованы различные рентгеновские методы анализа (РФА, РФлА, XANES-спектроскопия), калориметрические методы (адиабатическая калориметрия, ДСК, калориметрия сброса и растворения), а также высокотемпературная вискозиметрия и ИСП-МС. Совокупность этих методов позволила установить взаимосвязь между составом, структурой и физико-химическими свойствами исследуемых стекол.

В результате проведенных исследований получен представительный массив новых экспериментальных данных о структурных и физико-химических свойствах некристаллических фаз в системах CaO-Al_2O_3, CaO-Al_2O_3-TiO_2 и CaO-MgO-Al_2O_3, построены их физико-химические модели, выявлены закономерности изменения свойств стекол при варьировании их химического состава. С помощью классической молекулярной динамики проведены расчеты свойств исследуемых стекол и расплавов, на основе сравнения с полученными экспериментальными данными оценена их адекватность.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Соискатель лично проводил анализ данных литературы по теме диссертации; постановку и проведение эксперимента по синтезу выбранных стекол (методом закалки), экспериментальному определению структурных (локальное окружение атомов с помощью XANES-спектроскопии), термодинамических (измерение изобарной теплоемкости с помощью метода ДСК, измерение энтальпии растворения методом калориметрии сброса и растворения, измерение плотности методом Архимеда) и реологических свойств (температуры стеклования с помощью метода ДСК, низкотемпературной вязкости вблизи температуры стеклования) стекол; проведение элементного анализа (ИСП-МС) для определения содержания Pt и Au в стеклах; непосредственное проведение термодинамических расчётов, а также выполнение расчетов методом классической молекулярной динамики; обсуждение результатов; подготовку научных публикаций, докладов на конференциях и текста диссертации.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается широким набором экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных высокоточных методов, воспроизводимостью характеристик на независимых сериях образцов; согласием величин, полученных разными методами, в пределах погрешностей их определения. Результаты настоящей работы согласуются с немногочисленными экспериментальными данными, полученными в других научных коллективах при изучении таких же систем.

Апробация результатов работы проводилась через публикации в ведущих рецензируемых научных журналах по тематике диссертационной работы и их обсуждение на российских и международных конференциях.

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В диссертационной работе впервые на основе экспериментальных исследований получен набор термодинамических свойств стекол в изучаемых системах:

а) определены изобарные теплоемкости 9-и образцов стекол разного состава в системах $CaO-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ (для 3-х стекол данные получены методами адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК в интервале 10–330 К, для остальных – методом ДСК в интервале 370–830 К);

б) определены энтальпии растворения стекол составов C12A7, C12A7+7T ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$+7 масс.% TiO_2) и C8M4A7 ($Ca_8Mg_4Al_{14}O_{33}$) при 1073 К, рассчитаны энтальпии их образования из оксидов при T_{ref} = 298.15 К;

в) определены плотности стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ при 298.15 К.

Также в работе впервые изучены структурные свойства стекол (локальное окружение Ca, Al, Ti) в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ при 298.15 К, измерены температуры стеклования исследуемых стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$, а также экспериментально определены вязкости стекол около температуры стеклования в системе $CaO-Al_2O_3-TiO_2$.

Методом классической молекулярной динамики проведены расчеты структурных и физико-химических свойств стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$.

Таким образом, в диссертационной работе впервые установлена взаимосвязь между составом, структурой и физико-химическими свойствами исследуемых стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$.

Результаты комплексных исследований структурных, термодинамических и реологических свойств стекол на основе оксидов кальция, магния, алюминия и титана составляют основу для построения единой физико-химической модели изученных объектов. Полученные в работе экспериментальные и расчетные данные могут быть использованы при моделировании термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий с участием стекол и расплавов (в т.ч., в рамках методологии CALPHAD 3-го поколения). Использованная в работе методология исследования может быть успешно применена при изучении других оксидных систем в аморфном состоянии, например, для разработки новых, экологически безопасных цементов и металлургических шлаков. Полученные численные значения термодинамических функций представляют особую ценность для решения задач геобаротермометрии; они необходимы в геологических и планетологических исследованиях для моделирования процессов, которые проходили при зарождении планет.

Ценность научных работ соискателя в установлении взаимосвязи между составом, структурой и физико-химическими свойствами исследуемых стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$, а также в получении высокоточных экспериментальных данных, на основе которых могут быть построены физико-химические модели аморфных систем. Впервые проведены исследования, показывающие влияние добавок оксидов титана и магния на свойства алюмокальциевых стекол. Показано, какие структурные и физико-химические свойства стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ можно прогнозировать с высокой точностью с помощью метода классической молекулярной динамики и использованных в работе параметров потенциала ВНМ.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Архипина Анатолия Сергеевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» (отрасль наук – химические), в пунктах:

П.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.
П.10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.
Основные научные результаты диссертации представлены в 4 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 7 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня:
Статьи:

1. A.S. Arkhipin, A. Pisch, G.M. Zhomin, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, N.N. Smirnova, A.V. Markin, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya. **Thermodynamic properties of selected glasses in the $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ system**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 603:122098, 2023. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122098. (0.5625 печатных листа / вклад Архипина А.С. 60%; Q1, импакт-фактор 3.2)
2. A.S. Arkhipin, A.Pisch, I.A. Uspenskaya, N. Jakse. **A molecular dynamics simulation study of crystalline and liquid MgO.** *Ceramics*, 7(3): 1187–1203, 2024. DOI: 10.3390/ceramics7030078 (1.0625 печатных листа / вклад Архипина А.С. 85%; Q1, импакт-фактор 2.7)
3. A.S. Arkhipin, A. Pisch, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, N.N. Smirnova, A.V. Markin, I.A. Uspenskaya. **Thermodynamic Properties of $(CaO)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.1}(SiO_2)_{0.4}$ Glass.** *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 98(12): 2681–2690, 2024. DOI: 10.1134/s0036024424701899 (0.625 печатных листа / вклад Архипина А.С. 70%; Q4, импакт-фактор 0.7)
4. A.S. Arkhipin, G.M. Zhomin, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, I.A. Uspenskaya. **Structural and physico-chemical properties of selected glasses in the $(Ca_{1-x}Mg_x)O-Al_2O_3$ system**. *Chimica Techno Acta*, 12(2):12218, 2025. DOI: 10.15826/chimtech.2025.12.2.18 (0.75 печатных листа / вклад Архипина А.С. 80%; Q4, импакт-фактор 0.3)

Тезисы конференций:

1. A.S. Arkhipin, A. Pisch, G.M. Zhomin, I.A. Uspenskaya. **Experimental Study and Molecular Dynamics Simulation of Physico-Chemical Properties of Glasses in the $CaO-MgO-Al_2O_3-TiO_2$ System**. *XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024), July 1–5, 2024, Ivanovo, Russia. Book of Abstracts*, 1–5 July 2024, Ivanovo, Russia.
2. A.S. Arkhipin, A. Pisch, I.A. Uspenskaya, N. Jakse, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, D.R. Neuville. **Structural and physico-chemical properties of selected glasses in the $(Ca_{1-x}Mg_x)O-Al_2O_3$ system**. *XVIIIth Conference of the European Ceramic Society (XVIII ECERS), 2–6* July 2023, Lyon, France.

3. А.С. Архипин, A. Pisch, и И.А. Успенская. **Изучение свойств стекол в системе $CaO-Al_2O_3-TiO_2-MgO$**. *Высокотемпературная Химия Оксидных Систем и Материалов*, 25–28 Сентября 2023, Санкт-Петербург, Россия (дистанционно).
4. Г.М. Жомин, А.В. Кондратьев, А.С. Архипин, и И.А. Успенская. **Влияние добавки TiO_2 на физико-химические свойства аморфного алюмината кальция $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$**. *Высокотемпературная Химия Оксидных Систем и Материалов*, 25–28 Сентября 2023, Санкт-Петербург, Россия.
5. A.S. Arkhipin, A. Pisch, and I.A. Uspenskaya. **Thermodynamic properties of glassy mayenite and the impact of titania additives**. *DGG-USTV Joint Annual Meeting*, 22–24 May 2023, Orléans, France.
6. A.S. Arkhipin, A. Pisch, I.A. Uspenskaya, N. Jakse, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, N.N. Smirnova, A.V. Markin, and D.R. Neuville. **Structural and physico-chemical properties of glasses in the $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ system**. *26th International Congress on Glass (ICG-2022),* 3–8 July 2022, Berlin, Germany.
7. Г.М. Жомин, А.С. Архипин. **Термодинамические свойства майенита в аморфном состоянии**. *XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022"*, 11–22 Апреля 2022, Москва, Россия.

Таким образом, диссертация Архипина А.С. является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для физической химии – установлена взаимосвязь между составом, структурой и физико-химическими свойствами исследуемых стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$, а также получены высокоточные экспериментальные данные, на основе которых могут быть построены физико-химические модели аморфных систем. Впервые проведены исследования, показывающие влияние добавок оксидов титана и магния к алюмокальциевым стеклам. Показано, какие структурные и физико-химические свойства стекол в системах $CaO-Al_2O_3-TiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3$ можно предсказывать с высокой точностью с помощью метода классической молекулярной динамики и использованных в работе параметров потенциала ВНМ.

Диссертационная работа Архипина Анатолия Сергеевича «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата/доктора наук.

По результатам заседания секции «Физическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Физическая химия» по диссертации Архипина Анатолия Сергеевича «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» на соискание ученой степени кандидата химических наук.

2. Рекомендовать диссертацию «Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана» к защите по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.004.93.

3. Назначить в качестве научного руководителя доктора химических наук, доцента Успенскую Ирину Александровну, профессора кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» с её письменного согласия.

4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

доктора химических наук, академика РАН, Столярову Валентину Леонидовну, профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ);

доктора химических наук, профессора Алиханяна Андрея Сосовича, заведующего лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский федеральный университет"

Заключение принято на заседании секции «Физическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН 12 мая 2025 г. (протокол № 19). Присутствовало на заседании 14 человек, в том числе: членов секции «Физическая химия» - 12, докторов химических наук – 10, кандидатов химических наук – 2.

Результаты голосования: «**за**» - 12 человек, «**против**» - **0** человек, «**воздержалось**» - **0** человек.

Председатель секции «Физическая химия»
Учёного совета, академик РАН А.Б. Ярославцев

Учёный секретарь секции
«Физическая химия» Учёного совета, к.х.н. А.А. Лысова