

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Афашагова Анзора Артуровича на тему «Термодинамические свойства плоской и искривленной границы раздела конденсированных фаз в бинарных металлических системах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Актуальность работы. Плоские и искривленные поверхностные слои, а также межфазные границы раздела интенсивно изучаются в течение длительного времени. Результаты научных исследований, посвященные данной теме, представляют значительный научный и практический интерес для специалистов, работающих в наиболее приоритетных областях науки и технологий, среди которых материаловедение, нанотехнологии, биомедицина, электроника и многие другие. Изучение структуры и свойств плоских и искривленных поверхностных слоев позволяет улучшить характеристики материалов, разработать новые технологии производства, а также создать композиционные материалы, отвечающие современным требованиям эффективности, прочности, устойчивости к агрессивным воздействиям и другим параметрам.

Особый интерес представляют бинарные и многокомпонентные металлические системы, особенно сплавы с участием Fe, Cr, Zr, Ni, Ti и ряда других тугоплавких металлов, которые имеют широкое применение в атомной технике благодаря их повышенной радиационной стойкости.

В связи с изложенным, диссертационная работа Афашагова Анзора Артуровича «Термодинамические свойства плоской и искривленной границы раздела конденсированных фаз в бинарных металлических системах» является **актуальным научным исследованием**, посвященном наиболее перспективному направлению физики конденсированного состояния.

Целью настоящей работы являлось получение аналитических выражений для зависимостей термодинамических свойств, среди которых, поверхностное и межфазное натяжение, составы и термодинамические

активности компонентов в объемных фазах и межфазном слое от основных параметров состояния системы и размерного фактора на плоской и искривленной границах раздела конденсированных фаз в бинарных металлических системах.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы из 121 наименования. Материал изложен на 141 странице, содержит 27 рисунков и 21 таблицу.

В первой главе диссертации дан обзор результатов исследований по поверхностным явлениям в бинарных системах с плоскими и искривленными поверхностями. Кратко приведены определения основных характеристик поверхностного слоя, к которым, в частности, относится поверхностное натяжение. В отношении последнего термина соискатель указывает, что имеется два основных определения поверхностного натяжения: через компоненты тензора давления и поверхностную плотность избыточного большого термодинамического потенциала. Эта разница в определениях важна для при осуществлении экспериментов по нахождению значений поверхностного натяжения и при оценке их численных значений, которые должны быть разными в силу разного способа их определения. Приведены фундаментальные уравнения для плоской и искривленной поверхности. Достаточно подробно проанализированы наиболее известные уравнения изотермы поверхностного натяжения. Из анализа литературных данных в работе сделан вывод о недостаточности данных по межфазному натяжению на плоской границе двух конденсированных фаз в бинарных и многокомпонентных системах. Показано, что еще меньше данных по поверхностному натяжению на искривленных границах раздела фаз.

В первой главе диссертант проанализировал работы по влиянию наноразмерных эффектов на физические свойства и термодинамические параметры равновесия контактирующих фаз в бинарных системах. Автор уделил особое внимание исследованиям, в которых рассматриваются

подходы к построению фазовых диаграмм состояния двойных металлических систем как макроскопическом случае, так и для наносистем с учетом размерного фактора.

Оценивая содержание первой главы диссертации следует отметить, что она представляет собой достаточно полный обзор состояния теоретических исследований в рамках термодинамического метода описания свойств поверхности, имеющих прямое отношение к целям, задачам и теме диссертационного исследования. На основании детального анализа соискатель в конце первой главе сформулировал задачи, решаемые им в процессе выполнения диссертационного исследования. Главными среди них являются: вывод уравнения межфазного натяжения на плоской границе раздела бинарных конденсированных фаз в общем и более упрощенном виде; получение выражений для зависимости межфазного натяжения на границе раздела сферической наночастицы и среды от её размеров и свойств дисперсионной среды; развитие метода нахождения макроскопических и размернозависимых фазовых диаграмм состояния включая наноразмерные эффекты.

В главе 2 диссертант рассмотрел задачи, связанные с плоскими границам раздела, а в главах 3 и 4 – с искривленными границами раздела конденсированных фаз.

Во **второй** главе соискатель выполнил обширные теоретические исследования поверхностных и межфазных характеристик гетерогенной системы, состоящей из двух бинарных объемных фаз и плоского межфазного слоя между ними при $T=\text{const}$. В рамках термодинамического подхода с использованием метода слоя конечной толщины ему удалось получить выражение для межфазного натяжения на границе раздела двух конденсированных фаз для бинарных систем в интегральной форме. Можно оценить как определенное достижение соискателя, тот факт, что уравнение было получено им как в точной форме, без каких-либо ограничений, так и в приближенном виде, который является более удобным для численных

расчетов. С использованием приближенной формы этого уравнения соискателем были выполнены расчеты для металлических бинарных систем In-Pb, In-Sn и In-Sn. Кроме того, диссертантом были получены соотношения для составов и термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и межфазном слое, с помощью которых он провел численные расчеты для тех же перечисленных выше бинарных систем.

Во второй главе соискатель вывел также для бинарных растворов в явном виде уравнение изотермы поверхностного натяжения без учета зависимости межчастичных взаимодействий. Как известно, нахождение параметра межчастичных взаимодействий в поверхностном слое осложняется необходимостью вычислять дополнительные величины, такие как активности компонентов или энергии парного взаимодействия. Этот факт, в итоге, усложняет расчет поверхностного натяжения, так как возникает необходимость установления зависимостей этих характеристик от концентраций компонентов. Автору удалось справиться с данной проблемой и получить соотношение, где нет явного параметра, который отвечает за межчастичное взаимодействие в поверхностном слое. С помощью полученного выражения диссертантом были произведены численные расчеты концентрационной зависимости состава поверхностного слоя жидких растворов Ag-Pb при $T=1353\text{ K}$ с использованием имеющихся в литературе экспериментальных данных. Соискателем в результате этих расчетов был установлен интересный факт, что серебро в жидком расплаве со свинцом является поверхностно-инактивным компонентом.

Одним из интересных результатов, полученных диссертантом во второй главе является методика определения состава и межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидких растворов в приближении субрегулярности. В рамках этого приближения зависимость энергии парного взаимодействия атомов от состава предполагала линейный вид. С помощью предложенной методики соискателем было рассчитано межфазное натяжение на плоской границе двух жидких растворов в системе

Al-In, при $n=2$ и учете зависимости $n(T)$, где n -число монослоев. При этом лучшее совпадение с имеющимися данными было получено при учете зависимости $n(T)$.

Третья глава диссертации посвящена изучению фазовых равновесий в бинарных системах с искривленными границами раздела. В ней рассматриваются задачи, связанные с влиянием размерного фактора на параметры состояния термодинамической системы. Для этого автор пользуется термодинамическим методом разделяющих поверхностей Гиббса, где в качестве разделяющей поверхности выбирается поверхность натяжения. В результате было получено новое уравнение изотермы поверхностного натяжения наночастиц в матрице для двухкомпонентных систем с искривленными границами раздела. С его помощью соискатель выполнил численные расчеты $\sigma(r)$ для бинарных металлических систем Cr-Ti, Zr-Nb и Fe-Cr. Сравнение результатов численных расчетов с имеющимися в научной литературе данными показала хорошее согласие. Так, вычисленные значения поверхностного натяжения и концентрации в межфазном слое для макроскопического случая системе Cr-Ti совпадали с экспериментальными данными с погрешностью около 2%. Для бинарной системы Fe-Cr качественные изменения зависимости межфазного натяжения от размера хорошо согласовывались с зависимостями, полученными рядом авторов.

В четвертой главе диссертационной работы соискателем были получены новые соотношения для составов существующих в равновесии фаз при разных температурах, позволяющие строить диаграммы состояний в бинарных системах для макроскопического случая и с учетом размерных эффектов. Эти соотношения были проверены для случая бинарных систем Al-In и Ag-Bi, для которых в макроскопическом случае вначале были рассчитаны составы, а затем построены фазовые диаграммы. В случае системы Al-In несоответствие между расчетной и экспериментальной диаграммами состояния составило всего 2%. В случае с системой Ag-Bi рассчитанная диаграмма состояний совпала с экспериментальной

диаграммой состояния полностью! В этой же главе по полученным соотношениям для размерных зависимостей составов фаз были рассчитаны кривые растворимости для бинарной системы Mo-Ru и по результатам этих расчетов построены трехмерные графики, учитывающие зависимости состава от размера и температуры.

В заключение приводятся основные выводы по диссертационной работы.

Оценка новизны и достоверности диссертационной работы.

Научная новизна диссертации Афашагова А.А. заключается в следующем:

- 1) в работе впервые получено в точном виде, без каких-либо ограничений, уравнение межфазного натяжения на плоской границе двух бинарных конденсированных фаз при $T=\text{const}$ в зависимости от основных параметров состояния системы;
- 2) получены новые соотношения, позволяющие проводить расчет составов и термодинамических активностей компонентов в объемных фазах и плоском переходном слое на всем концентрационном интервале;
- 3) получены новые соотношения для размерной зависимости межфазного натяжения и составов контактирующих фаз и межфазного слоя на границе наночастица- матрица в бинарных системах;
- 4) получены новые соотношения для составов объемных фаз в бинарных системах с искривленными границами раздела, которые лежат в основе термодинамической теории построения диаграмм состояния двойных металлических систем;
- 5) с использованием всех полученных в работе соотношений проведены численные расчеты термодинамических свойств плоских и искривленных границ раздела конденсированных фаз для бинарных металлических систем In-Pb, In-Sn, In-Tl, Al-In, Fe-Cr, Cr-Ti, Zr-Nb и Mo-Ru и построены фазовые диаграммы состояния двойных металлических систем Al-In и Ag-Bi.

Достоверность и надежность полученных в диссертации результатов, обеспечивается в первую очередь, лежащими в основе всего исследования

фундаментальными положениями термодинамики поверхностных и межфазных явлений с плоскими и искривленными границами раздела, а также проведенным автором анализом всех полученных соотношений на предельные случаи, который дал совпадение с известными формулами классической термодинамики поверхности. Полученные в работе результаты по значениям некоторых термодинамических характеристик, а также построенные фазовые диаграммы состояния продемонстрировали хорошее совпадение с аналогичными экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе.

По диссертационной работе Афашагова А.А. можно сделать следующие **замечания** и задать некоторые **вопросы** соискателю:

1) По-нашему мнению, в обзоре недостаточно освещены результаты современных экспериментальных исследований по выделению фаз нанометрового размера с использованием атомарного пространственного разрешения, которые очень востребованы сегодня в материаловедении, среди которых томографические атомно-зондовые исследования. При этом автор получает формулы для размерного состава таких выделений (главы 3 и 4).

2) В обзоре литературы также можно было бы рассмотреть работы, посвященные подходу Кана-Хилларда, который в настоящее время широко используются при рассмотрении кинетики релаксации гетерогенных систем при фазовых переходах.

3) При выводе уравнения межфазного натяжения дисперсной частицы с матрицей, а также значений для составов объемных фаз в бинарных системах с искривленными границами раздела соискатель опирается на соотношения, полученные ранее в работах Гиббса, Толмена, Русанова и др. При этом не обсуждается вопрос предела применимости используемого подхода. Основные соотношения данного подхода относятся к зародышам жидкой фазы, находящихся в насыщенном паре и поэтому необходимо было оценить возможность применения указанного подхода для кристаллических систем.

4) В своей работе соискатель применяет модель «жесткой системы», что

означает пренебрежение сжимаемостью. Необходимо было бы провести анализ следствий, к которым может привести использование этого приближения при учете размерных эффектов.

Наконец, традиционно следует отметить недостатки, которых не может избежать ни один соискатель, в том числе обсуждаемой диссертационной работы. Их можно отнести к оформлению и ошибкам в стиле и тексте диссертации. На стр.48 приведен рис.1.7, в котором нет разницы между штриховыми и сплошными линиями; на стр.52 разница температур выражается в градусах по шкале Кельвина (20-35К); на рис.52 при обсуждении рис.1.9 указывается, что некий процесс усиливается при уменьшении размеров частиц или «ширины» (может быть толщины?) пленки; в подписи к рис. 1.11 сообщается о сплавах с радиусом 5 нм и 10 нм; на стр.56 сообщается о полной энергии ΔG^{total} , имеющей радиус $r=\infty$; на стр.58 вместо уравнения 1.3.18 указывается уравнение 3.1.18; на стр.90 вместо термина дисперсная фаза используется жаргонный термин дисперсная частица; на стр.98 соискатель, описывая уравнения 3.21 и 3.22, использует обозначение x_B^β вместо x_B^α и т.д.

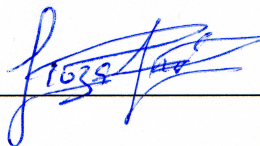
Замечания, указанные выше, не снижают в целом положительное впечатление от диссертационной работы. Она является законченной научно-квалификационной работой, выполнена на актуальную тему, написана ясным языком, в целом грамотно, с соблюдением соответствующих рекомендаций по структуре, оформлению литературы и расшифровке обозначений. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают в полном объеме содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Афашагова А.А. «Термодинамические свойства плоской и искривленной границы раздела конденсированных фаз в бинарных металлических системах» отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней и соответствует паспорту специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния по физико-математическим наукам (пункты 1, 2), а ее автор,

Афашагов Анзор Артурович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Козаков Алексей Титович



доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физики поверхности
и гетероструктур НИИ физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»

Шифр и наименование специальности, по которой официальный оппонент
защитил диссертацию: 01.04.07 – Физика твердого тела

Адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Скачки, 194

Тел.: +7 (918) 538 98 85

E-mail: atkozakov@sfnedu.ru kozakov_a@mail.ru

Подпись Козакова А.Т. удостоверяю:

Директор НИИ физики ЮФУ



.....Вербенко И.А.

« 10 » апреля 2024г.