

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Дышековой АминатХусеновны «Межфазные характеристики жидкого свинца с щелочно-галоидными кристаллами различных ориентаций и при фазовом переходе кварца и оксидов железа», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

1.Актуальность

В настоящее время поверхность твердых тел, а также граница раздела между разными твердыми телами, твердыми телами и жидкостями, твердыми телами и газом служит предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований различными методами. Многие методы исследования поверхности, такие, например, как рентгеновская фотоэлектронная или оже электронная спектроскопия, дифракция медленных электронов и др. являются дорогостоящими, требуют больших временных и иных затрат при получении экспериментальных результатов и их интерпретации.

В Кабардино-Балкарском госуниверситете с середины 20-го века эффективно развивается школа по физике поверхностных явлений, одним из направлений которой является исследование межфазных явлений в конденсированных фазах. Среди этих исследований важное место занимают процессы смачивания и растекания на границах раздела конденсированных сред. Интерес к этим процессам объясняется целым рядом факторов. В экспериментальном плане проведение таких исследований не требует дорогостоящих сверхвысоковакуумных аналитических систем, но интерпретация экспериментальных результатов требует большого комплекса развитых теоретических представлений о поверхности, как классических (природа поверхностного натяжения, работа адгезии, поверхностная энергия), так и современных о кристаллическом и электронном строении поверхности. Сами же результаты, как правило, важны для совершенствования многих технологических процессов, связанных с границей раздела фаз, например, процессов пайки в микроэлектронике или для жидких теплоносителей в циркуляционном контуре энергетических установок. В связи с появлением различного рода нанообъектов с чрезвычайно развитыми поверхностями контакта, таких как многослойные пленки с наноразмерными толщинами слоев или наночастиц ядро/оболочка потребность в таких исследованиях будет усиливаться. Поэтому тема и содержание рецензируемой диссертационной работы являются актуальными.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 52 рисунка и список литературы из 150 наименований.

2.Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Первая глава диссертации представляет собой умело написанный литературный обзор, в котором изложены представления об интерпретации результатов исследований границы раздела твердой подложки с жидким веществом методом лежащей капли. Соискателем А.Х. Дышековой детально рассмотрены понятия краевого угла смачивания, приведены соотношение Дюпре, уравнение Юнга, необходимые для интерпретации резуль-

татов экспериментов по измерению углов смачивания, изложены основные положения теории фазовых переходов смачивания Кана. Большое место соискатель уделила литературе, относящейся к межфазным характеристикам на границе двух твердых тел, влиянию фазового перехода подложки на краевой угол смачивания, ориентационной зависимости поверхностного и межфазного натяжения кристаллов. Из обзора литературы следует, что ориентационная зависимость краевого угла смачивания жидкостью поверхности монокристаллов, а также влияние изменения ретикулярной плотности при фазовом переходе в твердой подложке до настоящего времени остаются неизученными, что является обоснованием целей и задач диссертации.

Во второй главе диссертант детально описывает экспериментальную установку, модернизированную ею с целью выполнения целей и задач, поставленных в диссертации. В этой же главе описана методика приготовления и охарактеризован фазовый и элементный состав монокристаллов хлоридов натрия, калия и бромидов калия, которые впоследствии используются ею в экспериментах.

В третьей главе описаны выполненные А.Х. Дышековой эксперименты по измерению краевых углов смачивания и рассчитанные на их основе характеристики межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галогенидными кристаллами. Материал третьей главы послужил соискателю основой для формулировки первого и второго научных положений выносимых на защиту. Они сформулированы не в виде утверждения, а в виде указания какие результаты третьей главы читателю следует отнести к первому или второму положению. Диссертантом на конкретных примерах убедительно показано, что краевой угол смачивания поверхности монокристаллов NaCl, KCl, KBr и межфазное натяжение на границе монокристаллов NaCl, KCl и KBr с расплавом свинца уменьшается линейно с повышением температуры и принимает наименьшее значение в системе NaCl-Pb. Следует отметить, что эксперименты по измерению краевого угла выполнялись в различных средах: в неочищенном гелии, очищенном гелии и в вакууме при давлении порядка $\sim 10^{-2}$ мм.рт.ст. , что повышает достоверность выводов о характере межмолекулярных взаимодействий на границе твердое тело-жидкость и величинах межфазных взаимодействий. Соискателем также выявлена зависимость значений краевого угла смачивания от содержания примесей в исследуемых материалах: угол уменьшается с увеличением концентрации примесей. Этот эффект следует учитывать при разработке технологических процессов. Очевидно, что эти результаты относятся к первому научному положению. Сущность второго научного положения состоит в зависимости краевого угла смачивания от кристаллографического состояния подложки. Как показано А.Х. Дышековой сильнее всего это проявляется для системы монокристалл хлорида натрия-свинец. Конкретные температурные зависимости краевого угла смачивания NaCl различных кристаллографических ориентаций свинцом в среде аргона приведены ею на рис.3.6 диссертации. Из рис.3.6 видно, что с увеличением температуры, краевой угол смачивания понижается в соответствии с изменением ретикулярной плотности поверхности в ряду $\theta_{(100)} < \theta_{(110)} < \theta_{(111)}$. В случае кристаллов KCl и KBr по данным соискателя ориентационная зависимость краевого угла смачивания отсутствует.

Кроме этих результатов, которые отнесены Дышековой А.Х. к научным положениям, в третьей главе имеются интересные данные по кинетике взаимодействия жидкого свинца с NaNO_3 и NaOH . Среди них можно отметить, что поверхностная концентрация примесей меди, никеля и олова на границе раздела Pb-NaOH увеличивается со временем

при взаимодействии гидроксида натрия со свинцом. Выход примесей на межфазную границу наблюдается в течение 3 – 5 часов. Полученные данные согласуются с результатами собственных расчетов соискателя межфазной сегрегации примеси в процессе рафинирования свинца, с использованием уравнения изобар межфазного натяжения и состава на границе конденсированных фаз. Другим результатом диссертации Дышековой А.Х., относящимся к методам очистки свинца является, построенная ею математическая модель движения проводящей жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях, описывающая распределение угловой скорости отдельных слоев жидкости как функции расстояния r от центра цилиндра. Из этой модели следует, что более тяжелые примеси в расплаве будут сосредоточены в слое жидкого металла с угловой скоростью вблизи максимума угловой скорости свинца (центробежный эффект). Согласно оценкам соискателя этим методом возможно достижение глубокой очистки металла от более тяжелых, чем сам металл примесей.

В четвертой главе Дашековой А.Х. рассмотрено влияние фазового перехода в подложке на межфазные характеристики взаимодействия свинца с кварцем и оксидами железа. По результатам исследований четвертой главы ею сформулированы третье и четвертое научные положения, правда, опять в виде указания на полученные конкретные результаты. Этими результатами являются обнаруженные ею зависимости краевых углов смачивания от фазовых переходов в подложке из кварца (третье научное положение) и от фазового перехода в оксидах железа на поверхности армко-железа и конструкционной стали ЭИ852 (четвертое научное положение). Краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей железа и реакторной стали ЭИ852 становится меньше 90 градусов при температуре выше температуры фазового перехода оксидов. Рассчитанные по полученным зависимостям краевых углов смачивания температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии являются, в определенной степени, результатом теоретической обработки экспериментальных зависимостей и поэтому их поведение является ожидаемым. Тем не менее знание этих зависимостей интересно, так как межфазное взаимодействие с жидким свинцом в циркуляционном контуре атомного реактора, может влиять на долговечность эксплуатации энергетической установки.

В случае подложки из кварца обнаружено, что на поверхности кварца происходит переход из области несмачивания в область смачивания, так как краевой угол на границах жидкий свинец – α -фаза и β -фаза становится меньше 90°. Этот эффект, а также изменение ретикулярной плотности, сопровождаемые преобразованием связей поверхности кварца при фазовом переходе, приводят к значительному изменению межфазного натяжения и работы адгезии между жидким свинцом и кварцем.

Обнаруженные соискателем явления на поверхностях кварца и окисленных поверхностях железа и стали очень интересны и с теоретической и практической точек зрения. С теоретической точки зрения вызывает удивление как преобразования химических связей и перераспределение электронной плотности по поверхности, а также, в конечном счете, изменение плотности поверхностных атомов или ионов в монослое сказываются на макроскопической величине -краевом угле смачивания. А с практической-знание закономерностей этих явлений поможет усовершенствовать ряд технологических процессов в микроэлектронике или в атомной энергетике.

3. Научная новизна

Все полученные экспериментальные результаты, как то: температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом свинца монокристаллических подложек хлоридов натрия и калия и бромида калия; влияние кристаллографической ориентации на величину краевого угла смачивания расплавом свинца хлоридов натрия и калия и бромида калия; влияние фазового перехода подложки монокристаллического кварца на краевой угол смачивания свинцом; влияние фазового перехода в оксидных пленках железа на поверхностях армко-железа и конструкционной стали ЭИ852 установлены впервые.

Также впервые рассчитаны температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии в зависимости от кристаллографической ориентации подложек из хлоридов натрия, калия и бромида калия при их смачивании расплавом свинца; а также изменения температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела фаз окислы железа-свинец и кварц-свинец.

4. Достоверность результатов

Достигается тщательным проведением экспериментов, использованием апробированных методик, надежных расчетных схем, применением современной компьютерной техники и согласием полученных результатов с современными теоретическими представлениями о процессах, происходящих на границе раздела фаз.

5. Полнота опубликования результатов и содержания автореферата

По результатам исследований опубликовано 20 работ, из них 7 — в научных изданиях, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов Высшей Аттестационной Комиссией Минобрнауки Российской Федерации: Письма в журнал технической физики, Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, Конденсированные среды и межфазные границы и т.д. Остальные публикации сделаны в тезисах российских и международных конференций и симпозиумах.

6. Замечания

По мнению оппонента работа только выиграла если бы соискателю удалось сформулировать научные положения в виде утверждения из одного и нескольких связанных между собой предложений. Опыт показывает, что поиск таких формулировок часто по - новому для самого соискателя освещает полученные им результаты.

Соискатель в ряде случаев измеряет краевой угол смачивания в вакууме при давлении порядка 10^{-2} мм.рт.ст. Но она же обнаружила влияние примесей в свинце на краевой угол смачивания. Можно ли ожидать, что остаточные газы в камере, такие как углеводороды, молекулы кислорода и др. частицы атмосферы будут также влиять (и в какую сторону) на краевой угол смачивания?

В тексте диссертации встречается ряд неудачных фраз. Встречаются повторы, не всегда правильно расставлены знаки препинания, подписи к рисункам не всегда правильно отражают содержание рисунка, встречается неточные ссылки. Некоторые примеры я привожу ниже.

Подпись к рис.7 в автореферате и рис.3.8 диссертации: «Рисунок 7 – Ориентационная зависимость межфазного натяжения на границе NaCl – Pb: 1 – грань (100); 2 – грань (110); 3 – (111)». На самом деле это зависимость от температуры для подложек с разными гранями.

На стр. 65 диссертации имеется комментарий к подписи под рисунком 3.4 : «Как видно из рисунка, работа адгезии свинца к хлориду натрия превосходит другие величины примерно в 3 раза и возрастает при увеличении концентрации примесей в свинце». Последнее утверждение из рисунка не видно.

На стр. 74 диссертации приведена подрисуночная подпись «Рисунок 3.11 – Температурная зависимость межфазного натяжения хлорида калия расплавом свинца». Причем, судя по рисунку для разных граней KCl (100) и (110), но в подписи к рисунку этого указания нет.

На стр. 102 обсуждается рис.4.4. «...На специально окисленной поверхности стали ЭИ852 с содержанием на поверхности Fe_2O_3 наблюдался скачок краевого угла смачивания при температуре 950 К, соответствующий фазовому переходу $\alpha \rightarrow \beta$ этого оксида». Желательно этот скачок как - то обозначить.

На стр. 104 представлен рисунок с подрисуночной подписью: «Рисунок 4.6 – Значение поверхностной энергии по данным [138]». Однако, подпись не поясняет нарисованные там структуры.

На стр. 110 фраза: «Исследования молекулярного рассеяния света в кварце при температуре, близкой к его λ -точке, показали, что в этом случае в кристалле имеет место интенсивная опалесценция, т. е. сильное рассеяние света полосой тумана, лежащей между α и β -фазами кварца». Здесь не ясно, что понимается под словом туман. Примеры неудачных ссылок на публикации.

Стр. 71 – « Для определения ориентационной зависимости поверхностного натяжения мы использовали данные [95], результаты которой нам кажутся наиболее достоверными (таблица 9) ». Обоснование должно быть как то сильнее, по сравнению со словом «кажется». К тому же в таблице 9 приведена ссылка не на работу [95] , а на работу [96].

7. Заключение

Высказанные выше замечания не затрагивают основные научные положения и ни в коей мере не умаляют значение настоящей диссертационной работы, которая является завершенной научно-квалификационной работой. На основе изучения диссертации Дышековой А. Х.и опубликованных ею работ по теме диссертации можно утверждать, что тема настоящей диссертации актуальна, научные положения, выносимые на защиту, выводы, рекомендации, сформулированные в диссертации в достаточной мере обоснованы.

Диссертация Дышековой Аминат Хусеновны представляет собой достаточно оригинальное и завершенное научное исследование, отличающееся практической значимо-

стью полученных результатов, которые докладывались на ряде российских и международных конференций, а также опубликованы в ряде рецензируемых изданий.

Диссертационная работа Дышековой А. Х. полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842«О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Дышекова А. Х. вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Козаков Алексей Титович



Официальный оппонент, доктор физико - математических наук, профессор , главный научный сотрудник, зав.отделом рентгеновской и электронной спектроскопии, Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета (ЮФУ).

Шифр и наименование специальности, по которой подписавший защитил диссертацию : 01.04.07 –физика твердого тела.

Адрес: 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42,

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Тел: 89185389885

Эл. почта: kozakov_a@mail.ru

Я согласен на обработку персональных данных.

Подпись профессора Козакова А.Т. удостоверяю:

«27» ноября 2020г.

